

# DEGRADACIÓN DE TARTRAZINA MEDIANTE ELECTRO-OXIDACIÓN

ANDREA CASTAÑO ZULUAGA  
ANDREA CÉSPEDES RICO

ASESOR: PROFESOR EDISON GILPAVAS

DIRECTOR GRUPO DE INVESTIGACIÓN GIPAB

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN



UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

MEDELLÍN

2013

# **DEGRADACIÓN DE TARTRAZINA MEDIANTE ELECTRO-OXIDACIÓN**

ANDREA CASTAÑO ZULUAGA  
ANDREA CÉSPEDES RICO

ASESOR: PROFESOR EDISON GILPAVAS

DIRECTOR GRUPO DE INVESTIGACIÓN GIPAB

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN PROCESOS AVANZADOS DE OXIDACIÓN

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de Ingeniero  
de Procesos

UNIVERSIDAD EAFIT

ESCUELA DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS

MEDELLÍN

2013

Nota de aceptación:

---

---

---

---

---

Presidente del jurado

---

Jurado

---

Jurado

Medellín, Septiembre 2013

## AGRADECIMIENTOS

Agradecemos enormemente a nuestro asesor de proyecto de grado, profesor **EDISON GILPAVAS**, por proporcionarnos la oportunidad de realizar esta investigación, transmitirnos sus conocimientos sobre el tema, guiarnos e incitarnos a trabajar con precisión y excelencia, teniendo constante interés por nuestro trabajo y disposición para atendernos en cualquier momento. Además, por darnos la oportunidad de exponer nuestro proyecto en diferentes eventos académicos, permitiéndonos extender nuestro conocimiento sobre el tema y vivir ese tipo de experiencia.

EDGAR ARBELÁEZ, coordinador de los laboratorios de Ingeniería de Procesos por su orientación, ayuda y buena disposición en el transcurso del proyecto.

JHON JAIRO ESTRADA y MAURICIO LONDOÑO, auxiliares de los laboratorios de Ingeniería de Procesos por su colaboración y servicio durante el desarrollo del proyecto.

Agradecemos igualmente a nuestras familias, por su apoyo, atención y comprensión durante el desarrollo de nuestras carreras y este proyecto; por proporcionarnos la oportunidad de prepararnos profesionalmente como ingenieras y por ayudarnos a crecer como personas.

## TABLA DE CONTENIDO

1.	CONCEPTOS GENERALES .....	11
1.1.	INTRODUCCIÓN.....	11
1.2.	MARCO TEÓRICO .....	12
1.2.1.	El colorante tartrazina y sus efectos contaminantes en el agua.....	12
1.2.2.	Contaminación de las aguas por colorantes alimenticios.....	13
1.2.3.	Procesos Avanzados de Oxidación .....	13
1.2.3.1.	Proceso Electro-oxidación.....	14
1.2.3.2.	Proceso Fenton .....	15
1.2.3.2.1.	Reactivo Fenton.....	15
1.2.3.3.	Proceso Electro-Fenton .....	16
1.2.3.4.	Proceso Electro-foto-Fenton .....	16
1.2.3.5.	Eléctrodos de diamante dopados con boro.....	16
1.3.	DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS .....	17
1.4.	ALGUNOS ANTECEDENTES.....	18
1.5.	OBJETIVOS.....	21
1.5.1.	Objetivo general .....	21
1.5.2.	Objetivos específicos.....	21
1.6.	ALCANCE .....	22
1.7.	CONCLUSIONES.....	22
1.8.	BIBLIOGRAFÍA.....	23
2.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	26
2.1.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	26
2.1.1.	Materiales y Equipos.....	26
2.1.1.1.	Reactivos .....	26
2.1.1.2.	Reactor .....	26
2.1.1.3.	Caracterización de la muestra .....	26
2.1.1.4.	Métodos analíticos.....	27
2.1.1.4.1.	Medición de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) .....	27
2.1.1.4.2.	Medición del Carbón Orgánico Total (COT) .....	28
2.1.1.4.3.	Medición del color.....	28
2.1.2.	Métodos estadísticos .....	29
2.1.2.1.	Diseño factorial fraccionado $2^{n-1}$ .....	29
2.1.2.2.	Diseño experimentos de superficie de respuesta, Box-Behnken.....	30

2.2. MONTAJE E IMPLEMENTACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRO- OXIDACIÓN, ELECTRO-FENTON Y ELECTRO-FOTO-FENTON .....	31
2.3. DISEÑO EXPERIMENTAL.....	32
2.3.1. Diseño preliminar.....	32
2.3.2. Diseño de experimentos .....	33
2.3.3. Cinéticas de degradación.....	34
2.4. PROCEDIMIENTO .....	34
2.5. CONCLUSIONES.....	37
2.6. BIBLIOGRAFÍA .....	37
3. ANÁLISIS Y RESULTADOS .....	38
3.1. ANÁLISIS Y RESULTADOS .....	38
3.1.1. Resultados ensayos preliminares.....	38
3.1.2. Resultados ensayos experimentales .....	39
3.1.2.1. Análisis de varianza, ANOVA .....	40
3.1.2.2. Diagrama de Pareto .....	41
3.1.2.3. Efecto de la concentración inicial de colorante sobre %DDQO .....	41
3.1.2.4. Efecto densidad de corriente (i) sobre %DDQO .....	42
3.1.2.5. Efecto pH sobre %DDQO .....	42
3.1.2.6. Diagrama de superficie de respuesta.....	43
3.2. CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN.....	44
3.2.1. Proceso de Electro-oxidación (EO).....	44
3.2.1.1. Cinética de degradación de tartrazina .....	44
3.2.1.2. Cinética de degradación de la DQO.....	46
3.2.1.3. Cinética de degradación del COT. ....	47
3.2.2. Proceso Electro-Fenton .....	48
3.2.2.1. Cinética de degradación de tartrazina .....	48
3.2.2.2. Cinética de degradación de la DQO.....	50
3.2.2.3. Cinética de degradación del COT. ....	52
3.2.3. Proceso Electro-foto-Fenton (EFF).....	53
3.2.3.1. Cinética de degradación de tartrazina .....	53
3.2.3.2. Cinética de degradación de la DQO.....	55
3.2.3.3. Cinética de degradación del COT. ....	57
3.3. CONCLUSIONES.....	59
3.4. BIBLIOGRAFÍA .....	59
4. DISEÑO CONCEPTUAL .....	62

4.1. DISEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO ELECTRO-FOTO-FENTON A ESCALA INDUSTRIAL .....	62
4.1.1. PROCESS DESIGN SPECIFICATION (PDS) .....	62
4.1.2. Diagrama de entradas y salidas .....	65
4.1.3. Diagrama de bloques (BFD) .....	66
4.1.4. Descripción del proceso .....	66
4.1.5. Diagrama de Flujo de Proceso (PFD) .....	67
4.2. REACTOR A ESCALA INDUSTRIAL .....	70
4.2.1. Análisis económico del proyecto a escala industrial.....	72
4.2.1.1. Costos del proyecto .....	72
4.2.1.2 Costos de operación .....	73
4.2.1.3.1. Costo de insumos .....	73
4.2.1.3.2. Costo de mano de obra .....	73
4.2.1.3.3. Costos indirectos .....	74
4.2.1.3.4. Costos Totales .....	75
4.2.2. Ingresos .....	76
4.3. CONCLUSIONES .....	78
4.4. BIBLIOGRAFÍA .....	78
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	80
5.1. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES .....	80
5.1.1. Conclusiones .....	80
5.1.2. Recomendaciones.....	81

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 2.1.</b> Condiciones iniciales de la muestra de agua a tratar. ....	27
<b>Tabla 2.2.</b> Variables para el diseño de experimentos preliminar.....	30
<b>Tabla 2.3.</b> Variables de diseño experimentos Box-Behnken.....	30
<b>Tabla 2.4.</b> Diseño de experimentos preliminar, factorial fraccionado.....	33
<b>Tabla 2.5.</b> Diseño de experimentos Box-Behnken. ....	34
<b>Tabla 3.1.</b> Resultados ensayos preliminares. ....	38
<b>Tabla 3.2.</b> Resultados del diseño de experimentos Box-Behnken.....	40
<b>Tabla 3.3.</b> Análisis de la varianza ANOVA .....	40
<b>Tabla 3.4.</b> Efecto sinérgico entre los procesos EFF/EO y EF/EO. ....	58
<b>Tabla 4.1.</b> Especificaciones del producto. ....	62
<b>Tabla 4.2.</b> Caracterización del vertimiento de agua al finalizar el tratamiento. ....	62
<b>Tabla 4.3.</b> Ubicación geográfica de la planta de tratamiento. ....	63
<b>Tabla 4.4.</b> Lista de especificación de equipos (planta de tratamiento Proceso EFF). ....	69

<b>Tabla 4.5.</b> Costos de equipos planta de tratamiento. ....	72
<b>Tabla 4.6.</b> Depreciación de los equipos de la planta de tratamiento EFF a 20 años.....	73
<b>Tabla 4.7.</b> Costo en dólares al año, consumo materias primas planta de tratamiento. ....	73
<b>Tabla 4.8.</b> Detalle salario por operario. ....	74
<b>Tabla 4.9.</b> Flujo de caja para el Proceso EFF. (Todos los valores están en USD). ....	77

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Estructura química del colorante tartrazina. ....	13
<b>Figura 2.1.</b> Termo-Reactor (A) y Fotómetro (B) usados para la determinación de la DQO .....	28
<b>Figura 2.2.</b> Curva de calibración para el colorante tartrazina, longitud de onda 430 nm... 28	
<b>Figura 2.3.</b> Montaje del proceso EO y EF. ....	31
<b>Figura 2.4.</b> Montaje proceso de EFF. ....	32
<b>Figura 2.5.</b> Esquema del proceso electro-oxidación.....	36
<b>Figura 3.1.</b> Gráfica del efecto de los parámetros analizados por medio del diseño factorial fraccionado. A: concentración, B: pH, C: conductividad, D: densidad de corriente y E: agitación. ....	39
<b>Figura 3.2.</b> Diagrama de Pareto ensayos experimentales. A: concentración de colorante, B: densidad de corriente y C: pH. ....	41
<b>Figura 3.3.</b> Efecto de Ci sobre el %DDQO. ....	42
<b>Figura 3.4.</b> Efecto de i sobre el %DDQO.....	42
<b>Figura 3.5.</b> Efecto del pH sobre el %DDQO. ....	43
<b>Figura 3.6.</b> Diagrama de Superficie de Respuesta para el %DDQO. ....	43
<b>Figura 3.7.</b> Barrido espectral de la degradación de tartrazina (30 ppm) mediante el proceso EO. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, i=5 mA/cm <sup>2</sup> , Conductividad=1060 µS/cm, distancia entre electrodos= 4 mm.....	44
<b>Figura 3.8.</b> Cinética de degradación de tartrazina mediante proceso EO, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, i=5 mA/cm <sup>2</sup> , Conductividad=1060 µS/cm, distancia entre electrodos= 4 mm.....	45
<b>Figura 3.9.</b> Ajuste cinético, modelo primer orden, 30 ppm, proceso EO. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, i=5 mA/cm <sup>2</sup> , Conductividad=1060 µS/cm, distancia entre electrodos= 4 mm. ....	46
<b>Figura 3.10.</b> Cinética de degradación de la DQO mediante EO, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, i=5 mA/cm <sup>2</sup> , Conductividad=1060 µS/cm, distancia entre electrodos= 4 mm.....	47
<b>Figura 3.11.</b> Ajuste cinético para la DQO, modelo primer orden, 30 ppm, proceso EO. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, i=5 mA/cm <sup>2</sup> , Conductividad=1060 µS/cm, distancia entre electrodos= 4 mm.....	47
<b>Figura 3.12.</b> Cinética de degradación del COT mediante EO, concentraciones 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, i=5 mA/cm <sup>2</sup> , Conductividad=1060 µS/cm, distancia entre electrodos= 4 mm.....	48
<b>Figura 3.13.</b> Barrido espectral de la degradación de tartrazina (30 ppm) mediante el proceso EF. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, i=5 mA/cm <sup>2</sup> , Conductividad=1060 µS/cm, distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM Fe <sup>2+</sup> 49	



<b>Figura 3.14.</b> Cinética de degradación de tartrazina mediante proceso EF, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060 $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM $\text{Fe}^{2+}$ .	49
<b>Figura 3.15.</b> Ajuste cinético para la tartrazina, modelo primer orden, 30 ppm, proceso EF. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060 $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM $\text{Fe}^{2+}$ .	50
<b>Figura 3.16.</b> Cinética de degradación de DQO mediante proceso EF, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060 $\mu\text{S/cm}$ distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM $\text{Fe}^{2+}$ .	51
<b>Figura 3.17.</b> Ajuste cinético para la DQO, modelo primer orden, 30 ppm, proceso EF. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060 $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM $\text{Fe}^{2+}$ .	51
<b>Figura 3.18.</b> Cinética de degradación del COT mediante proceso EF, concentraciones 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060 $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM $\text{Fe}^{2+}$ .	52
<b>Figura 3.19.</b> Barridos espectrales espectral de la degradación de tartrazina (30 ppm) mediante proceso EFF. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060 $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM $\text{Fe}^{2+}$ , Radiación UV= lámpara 365 nm.	53
<b>Figura 3.20.</b> Degradación de tartrazina mediante proceso EFF, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060 $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM $\text{Fe}^{2+}$ , Radiación UV= lámpara 365 nm.	54
<b>Figura 3.21.</b> Ajuste cinético para la tartrazina, modelo primer orden, 30 ppm, proceso EFF. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060 $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM $\text{Fe}^{2+}$ , Radiación UV= lámpara 365 nm.	55
<b>Figura 3.22.</b> Cinética de degradación de la DQO mediante proceso EFF, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060 $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM $\text{Fe}^{2+}$ , Radiación UV= lámpara 365 nm.	56
<b>Figura 3.23.</b> Ajuste cinético para la DQO, modelo primer orden, 30 ppm, proceso electro-foto-Fenton. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060 $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM $\text{Fe}^{2+}$ , Radiación UV= lámpara 365 nm.	56
<b>Figura 3.24.</b> Cinética de degradación del COT mediante proceso EFF, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm, $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060 $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM $\text{Fe}^{2+}$ , Radiación UV= lámpara 365 nm.	57
<b>Figura 4.1.</b> Diagrama de entradas y salidas del proceso EFF.	65
<b>Figura 4.2.</b> Diagrama de bloques del proceso EFF a escala industrial.	66
<b>Figura 4.3.</b> Diagrama de flujo del proceso EFF a escala industrial.	68

## RESUMEN

Este proyecto de grado está conformado por cinco capítulos, el primer capítulo está relacionado con los conceptos generales, se presenta el marco teórico y algunos antecedentes relacionados con la investigación; igualmente, se plantean los objetivos y la justificación del estudio. En el segundo capítulo se presenta los materiales y métodos implementados en la investigación, para la ejecución de cada uno de los ensayos de laboratorio, los cuales se hicieron basados en el diseño estadístico de experimentos seleccionado. El tercer capítulo contiene los resultados obtenidos de los experimentos y el análisis de los mismos comparándolos con lo reportado en la literatura. En el cuarto capítulo, se presenta el diseño conceptual del proceso electro-foto-Fenton a escala industrial con su respectivo análisis económico. Finalizando, en el capítulo cinco, se presentan las conclusiones y recomendaciones generales de la investigación.

La investigación consiste en optimizar las condiciones de operación del proceso de electro-oxidación usando electrodos de diamante dopados con boro, BDD, con el fin de evaluar la degradación del colorante azoico tartrazina presente en el agua y de esta manera determinar la eficacia del tratamiento. Los experimentos realizados en el laboratorio, se hicieron un reactor de borosilicato con capacidad de tratamiento de 42 ml de agua. Se realizaron ensayos preliminares con el fin de identificar los parámetros más importantes respecto a la eficiencia del proceso, mediante un diseño estadístico de experimentos factorial fraccionado, el análisis determinó que los parámetros más influyentes fueron: concentración del colorante, pH de la solución y densidad de corriente. Las condiciones óptimas de operación, Ci: 30 ppm de tartrazina, i: 5 mA/cm<sup>2</sup>, pH 6, conductividad 1060 µS/cm, agitación 340 RPM y concentración de 0,3 mM FeCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O, se determinaron con el análisis del diseño de superficie de respuesta, las variables de respuesta fueron el %DC, %DDQO y %DCOT. Bajo estas condiciones, se realizó el estudio cinético de los procesos de electro-oxidación (EO), electro-Fenton (EF) y electro-foto-Fenton (EFF), y de esta manera se determinó el efecto sinérgico, mediante la incorporación de FeCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O y de la radiación UV.

Los resultados obtenidos para cada uno de los procesos para una concentración de colorante de 30 ppm, durante un tiempo de electrólisis de 30 minutos fueron: para el proceso EO %DC 95.87, %DDQO 70 y %DCOT 60; para el proceso EF %DC 88.69, %DDQO 80 y %DCOT 75 y para el proceso EFF %DC 95.48, %DDQO 92.50 y %DCOT 90. Por lo tanto, el proceso más eficiente fue el EFF. Con estos resultados, se diseñó conceptualmente, la planta de tratamiento, para procesar 96 m<sup>3</sup>/día en un reactor de 15 m<sup>3</sup>.

**Palabras claves:** tartrazina, electro-oxidación, electro-Fenton, electro-foto-Fenton, Procesos Avanzados de Oxidación, electrodos de diamante dopados con boro, BDD.

# 1. CONCEPTOS GENERALES

## RESUMEN

En el presente capítulo se exponen los conceptos básicos sobre los colorantes azoicos en especial la tartrazina y los problemas que estos colorantes conllevan cuando están presentes en vertimientos de agua residuales. También se describen conceptos básicos sobre los Procesos Avanzados de Oxidación (PAO's), en especial los procesos de electro-oxidación, electro-Fenton y electro-foto-Fenton, procesos usados para el desarrollo de esta investigación; además, se mencionan los procesos Fenton y foto-Fenton, que son la base teórica para el entendimiento de los procesos empleados. Para la realización de la investigación se tienen en cuenta el término de diseño estadístico de experimentos, herramienta utilizada para la organización de la estructura de los ensayos a realizar, se determinan las variables que afectan el proceso y las variables de respuesta para establecer la eficiencia de cada uno de los métodos. Como guía se establecen algunos antecedentes relacionados con el tema para determinar el punto inicial que se seguirá para el desarrollo del objeto de estudio de trabajo. Finalmente, se plantean los objetivos y el alcance del proyecto, además de las conclusiones y la bibliografía relacionada con este capítulo.

### 1.1. INTRODUCCIÓN

Los efluentes con colorantes son las aguas residuales industriales más complejas de tratar, debido a la fuerte presencia de color, contaminantes orgánicos y alto contenido de sólidos suspendidos (Modirshahla *et al.*, 2007). Las operaciones implicadas en esta actividad industrial exigen gran cantidad de agua, en promedio 125 a 170 L/kg de producto (EPA, 2011). La mayoría de estos residuos (aproximadamente 70% en peso) son del tipo azo, mientras que los colorantes de antraquinona constituyen la segunda clase más importante de colorantes textiles (Yusuf y Reza, 2012).

Estos vertimientos con alto contenido de colorante se descargan en diferentes cuerpos de agua como lagos y ríos, donde causan no sólo un problema estético, si no también pueden ser peligrosos, debido a que los colorantes y sus subproductos son muy tóxicos para la vida y el medio ambiente (Cruz *et al.*, 2012). Las estructuras de los colorantes y sus atributos son muy complejos y variables; muchos de ellos tienen origen orgánico, son solubles en el agua, tienen alta resistencia a la acción de agentes químicos, así como baja biodegradabilidad (GilPavas *et al.*, 2012). Hay diversos procesos para eliminar tintes de efluentes coloreados, algunos de los cuales se aplican en la industria. Estas tecnologías se han clasificado en cuatro grupos principales que son: (Yusuf y Reza, 2012):

- Técnicas de oxidación: oxidación electroquímica, peróxidos, ozono, entre otras.
- Técnicas físico-químicas: adsorción, intercambio iónico, coagulación /floculación.
- Procesos con Membranas: nanofiltración, ósmosis inversa, etc.
- Técnicas biológicas: procesos de decoloración enzimática, Biorreactores Batch-aerobio con microflora *Chrysosporium* ph, *Phanerochaete* gilvus, etc.

La tartrazina es un colorante azoico sintético amarillo utilizado a menudo en la industria textil, alimentos y farmacéutica (Modirshahla *et al.*, 2007). Las aguas residuales contaminadas por colorantes azoicos que se tratan con frecuencia con métodos de precipitación o adsorción seguidas ocasionalmente por tratamientos biológicos, presentan problemas debido a que los contaminantes pasan de una fase a otra, dándose la producción de lodos peligrosos los cuales son difíciles de eliminar (Jonstrup *et al.*, 2011). Un ejemplo de las dificultades de degradación de los colorantes tipo azo es que bajo un proceso anaeróbico se da la formación de aminas aromáticas, que pueden ser más tóxicas que la molécula del colorante mismo (Yusuf y Reza, 2012); igualmente el efluente con este tipo de colorante es recalcitrante si se somete a un proceso aerobio (Jonstrup *et al.*, 2011).

Basado en lo anterior es importante considerar los procesos avanzados de oxidación (PAO's) los cuales se han introducido recientemente como tratamiento de efluentes contaminados. Estos procesos se basan en la generación de radicales hidroxilo ( $\cdot\text{OH}$ ) como el oxidante primario. Las principales ventajas de su aplicación son: la simplicidad en su uso, accesibilidad y coste moderado (GilPavas *et al.*, 2012).

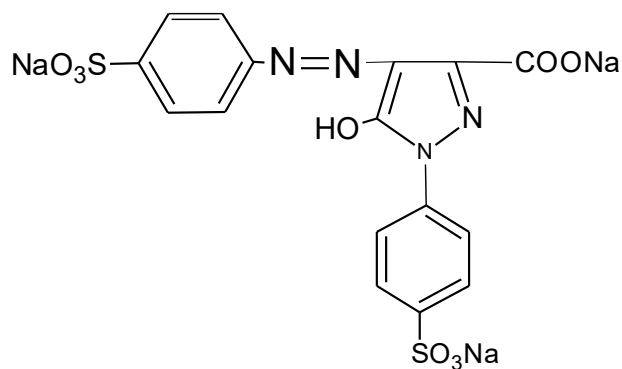
## **1.2. MARCO TEÓRICO**

### **1.2.1. El colorante tartrazina y sus efectos contaminantes en el agua**

El colorante azo tartrazina es un amarillo utilizado en industria de colorantes de alimentos, la industria cosmética y textil (Oancea *et al.*, 2013). La característica principal de este tipo de compuestos es que contiene un enlace azo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), como un grupo cromóforo en asociación con estructuras aromáticas que contienen algunos grupos funcionales como OH y  $\text{SO}_3\text{H}$ , entre otros. Los colorantes azoicos son muy estables, por lo cual persisten en condiciones ambientales dificultando así su decoloración y degradación (Cruz *et al.*, 2012).

La tartrazina causa la mayor parte de las reacciones alérgicas de todos los colorantes azoicos, especialmente entre los pacientes asmáticos y aquellos con intolerancia a la aspirina (Oancea *et al.*, 2013). La sensibilidad de la tartrazina se manifiesta principalmente por la urticaria, cefalea, visión borrosa y picazón. Este colorante se encuentra en los siguientes productos: bebidas, pudines instantáneos, papas fritas con sabor, sopas, salsas, helados, caramelos, chicles, mazapán, mermelada, mostaza, yogurt, jabones, productos para el cabello, cremas hidratantes, lápices de colores, tintes, vitaminas, antiácidos, medicamentos en cápsulas (Wawrkzkiewics y Hubicki, 2009).

Tiene como peso molecular 534,385 g/mol, absorbancia máxima 428 nm y es conocida como ácido amarillo 23. Su estructura química se presenta en Figura 1.1 (Modirshahla *et al.*, 2007).



**Figura 1.1.** Estructura química del colorante tartrazina.

### 1.2.2. Contaminación de las aguas por colorantes alimenticios

Los colorantes representan un grupo muy importante de contaminantes del agua que aparecen de los efluentes descargados de la fabricación de papel y pulpa, teñido de tela, textiles, tratamiento de cuero, impresión, productos alimenticios y de tinte. Hoy hay más de 10.000 colorantes comercialmente disponibles (Wawrkzkiewicz y Hubicki, 2009) y se estima que el 10% al 15% del colorante se pierde en el efluente durante el proceso. La descarga de tales efluentes en el ecosistema es una fuente de contaminación estética, eutrofización y perturbaciones en la vida acuática. Reciente informes revelan que varias sustancias de color son micro-tóxicos y cancerígenos para vida acuática (Gupta *et al.*, 2011).

### 1.2.3. Procesos Avanzados de Oxidación

Durante la última década, los PAO's han demostrado su eficacia para la degradación de la mayoría de los compuestos orgánicos en aguas residuales con colorantes sintéticos, pesticidas, drogas y productos químicos que mineralicen en  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Los PAO's involucran métodos químicos, fotoquímicos, fotocatalíticos y electroquímicos para la producción in situ de radicales  $\cdot\text{OH}$  en solución acuosa (Ruiz *et al.*, 2011) que poseen alta efectividad para la oxidación de la materia orgánica. Estudios recientes indican que los compuestos orgánicos tóxicos y refractarios, incluyendo los colorantes, pueden ser destruidos por PAO's (Kusvuran *et al.*, 2005). Las principales ventajas de su aplicación son: la simplicidad en uso, accesibilidad y coste moderado (GilPavas *et al.*, 2012). Los PAO's electroquímicos basados en la producción continua de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y ácidos minerales son métodos prometedores para el tratamiento de aguas residuales, debido a que producen alta mineralización de compuestos orgánicos con bajos costes energéticos (Cruz *et al.*, 2012).

### 1.2.3.1. Proceso Electro-oxidación

En el proceso electroquímico, el reactivo principal es el electrón, que degrada los compuestos orgánicos presentes en el efluente sin generar ningún contaminante secundario o subproductos nocivos (Mohan *et al.*, 2007). Fundamentalmente se producen dos procesos diferentes en el ánodo; el primero ocurre en el ánodo que tiene alta actividad electrocatalítica, en donde la oxidación se produce en la superficie del electrodo (electrólisis directa). El segundo proceso, la oxidación se produce continuamente en la solución, a través del mediador en la superficie anódica (electrólisis indirecta) (GilPavas *et al.*, 2009; Mohan *et al.*, 2007).

En la electrólisis directa, la velocidad de oxidación depende de la actividad del electrodo, de la velocidad de difusión de los contaminantes y de la densidad de corriente. Por el otro lado, la temperatura, el pH y la velocidad de difusión de los oxidantes generados, determinan la velocidad de oxidación en la electrólisis indirecta. En electro-oxidación indirecta, las sales de cloruro de sodio o potasio son añadidas a las aguas residuales para una mejor conductividad y la generación de iones hipoclorito. Las reacciones de oxidación anódica de iones cloruro para formar cloro se da como (Mohan *et al.*, 2007):

➤ Oxidación indirecta



El cloro liberado forma ácido hipocloroso (Mohan *et al.*, 2007):



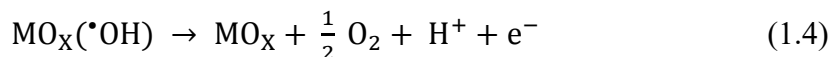
Para dar el ion hipoclorito (Mohan *et al.*, 2007):



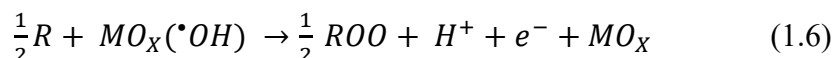
Los iones hipoclorito generados actúan como agente oxidante principal en la degradación del contaminante (Mohan *et al.*, 2007).

➤ Oxidación directa

En electro-oxidación directa; el "oxígeno activo" puede estar presente en dos estados. Ya sea como adsorción física (radicales  $\cdot OH$  adsorbidos)) o/y como adsorción química (oxígeno en la red,  $MO_{x+1}$ ). En ausencia de cualquier compuesto orgánico oxidable, el "oxígeno activo" se produce de acuerdo con las siguientes reacciones:



En presencia de compuestos orgánicos oxidables, la adsorción física causa principalmente la combustión completa de compuestos orgánicos y por la adsorción química se da la formación de productos de oxidación selectiva de acuerdo con las siguientes reacciones (Raghu y Basha, 2007):



La ruta de adsorción física en la oxidación, es la mejor forma para el tratamiento de aguas residuales. Es probable que dioxígeno también participe en la combustión de compuestos orgánicos de acuerdo con el siguiente esquema de reacción (Raghu y Basha, 2007):

Formación de radicales orgánicos por un mecanismo de abstracción de hidrógeno (Raghu y Basha, 2007):



La reacción orgánica del radical dioxígeno, formado el ánodo (Raghu y Basha, 2007):



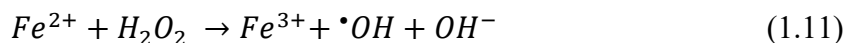
La abstracción de un átomo de hidrógeno, con formación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> orgánico (ROOH) y otro radical (Raghu y Basha, 2007):



Estas reacciones secuenciales continúan hasta la formación de dióxido de carbono y agua (Raghu y Basha, 2007).

### 1.2.3.2. Proceso Fenton

El proceso Fenton es un sistema de oxidación catalítica homogénea que se produce en presencia de iones ferrosos y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En un medio ácido, si se añade H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a un sistema acuoso que contiene un sustrato orgánico e iones ferrosos, la reacción redox se produce de la siguiente manera (GilPavas *et al.*, 2012):



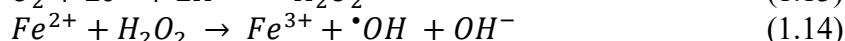
#### 1.2.3.2.1. Reactivo Fenton

El reactivo de Fenton fue descubierto hace unos 100 años, pero su aplicación como un proceso de oxidación para la destrucción de compuestos orgánicos tóxicos no se aplicó hasta finales de 1960, se utiliza una mezcla de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y de iones ferrosos que generan el radical oxidante  $\bullet OH$  (Oancea *et al.*, 2013).

El principal beneficio del reactivo Fenton es su simplicidad. Los productos químicos son de fácil consecución a un precio económico y no requiere de equipos especiales (Lucas y Peres, 2006).

### 1.2.3.3. Proceso Electro-Fenton

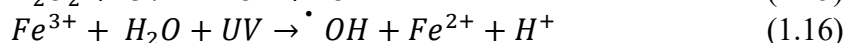
Mediante este proceso, los radicales  $\cdot\text{OH}$  se producen en la solución en presencia de  $\text{Fe}^{2+}$ ; el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se produce electroquímicamente en la reducción de oxígeno en presencia de varios electrodos (grafito, politetrafluoroetileno carbono- $\text{O}_2$ -alimentados). Las vías de producción electroquímicas de radicales  $\cdot\text{OH}$  pueden representarse con las reacciones dadas a continuación (Kusvuran *et al.*, 2005).



La reacción catalítica, se completa a través de la regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$ , que se presenta principalmente por la reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  como se ve en la reacción 1.12. Los contaminantes son destruidos por la actividad del  $\cdot\text{OH}$  formado en la reacción (Kusvuran *et al.*, 2005). La razón para combinar la generación electroquímica  $\text{H}_2\text{O}_2$  y el tratamiento de Fenton es incrementar la eficiencia de los procesos de oxidación, buscando una sinergia en el proceso global (Cruz *et al.*, 2012).

### 1.2.3.4. Proceso Electro-foto-Fenton

Para mejorar el poder de oxidación del proceso electro-Fenton, una variante a usar es la irradiación de UV, método conocido como electro-foto-Fenton (EFF). El proceso EFF ofrece una gran versatilidad, alta eficiencia energética, posibilidades de automatización y seguridad, ya que funcionan a leves condiciones, siendo por esto un proceso potencial para ser utilizado a escala industrial, incluso con mejores resultados que otros procesos de oxidación avanzados (Ruiz *et al.*, 2011).

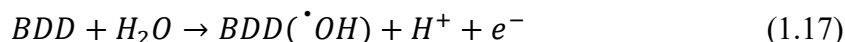


### 1.2.3.5. Eléctrodos de diamante dopados con boro

Los estudios de electroquímica de películas finas de diamante comenzaron a mediados de 1980 con el fin de descubrir un material para el ánodo con una alta estabilidad y alta actividad de oxidación orgánica (Panizza y Cerisola, 2005). La amplia aplicación del diamante dopados con boro (BDD) es debido a su química y estabilidad física, alto poder oxidante y bajas propiedades de adsorción. Por lo tanto, considerables cantidades de radicales  $\cdot\text{OH}$  son electrogenerados por medio de ánodos BDD; estos radicales, debido a su débil interacción con la película BDD, presentan una alta reactividad hacia compuestos



orgánicos, como los colorantes contenidos en los efluentes textiles. El alto poder oxidante de los ánodos de BDD, junto con el conocimiento de las condiciones hidrodinámicas de un sistema puede dar lugar a la remoción de contaminantes, con altos rendimientos de corriente. Dependiendo del potencial aplicado, la oxidación de compuestos orgánicos de electrodos de BDD puede seguir dos mecanismos: transferencia directa de electrones en la región potencial antes de la evolución de oxígeno (estabilidad en el agua), y la oxidación indirecta a través de electrogenerado. Durante la electrólisis en los electrodos de BDD de alto potencial, un gran número de contaminantes orgánicos están completamente mineralizados por la reacción con  $\cdot\text{OH}$  electrogenerado, de la siguiente manera (Panizza y Cerisola, 2005).



### 1.3. DISEÑO ESTADÍSTICO DE EXPERIMENTOS

El diseño estadístico de experimentos es el proceso de programación de los ensayos, de forma que los datos puedan ser analizados adecuadamente, seleccionados mediante de un método estadístico, dando como resultado conclusiones válidas y objetivas. El enfoque de la estadística para la aplicación del diseño experimentos es necesario si se quiere llegar a conclusiones significativas a partir de los datos. Cuando el problema consiste en datos que están sujetos a errores experimentales, la metodología estadística es el único medio objetivo para desarrollar el análisis. Por lo tanto, para la solución a cualquier problema experimental son necesarios dos aspectos: el diseño del experimento y el análisis estadístico de los datos, los cuales están estrechamente relacionados porque el método de análisis depende directamente del diseño empleado (Montgomery, 2001).

De acuerdo a lo anterior y para el desarrollo del trabajo se utilizará un diseño de experimentos preliminar, factorial fraccionado y para el proceso de optimización, la metodología de Superficie de Respuesta (RSM), herramienta efectiva para optimizar un proceso cuando hay una combinación de varias variables independientes y sus interacciones afectan a las respuestas deseadas. Con el uso del RSM, varias variables se prueban simultáneamente con un número mínimo de ensayos de acuerdo con diseños experimentales basados en diseños factoriales. Recientemente, esta metodología se ha aplicado a la optimización de varios procesos avanzados de oxidación como Fenton, foto-Fenton, fotocátalisis (UV/TiO<sub>2</sub>), fotólisis (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), electroquímicas y técnicas como la electrocoagulación, electro-foto-Fenton y electro-Fenton (GilPavas *et al.*, 2012; Cruz *et al.*, 2012). La optimización por el RSM implica la aplicación de los siguientes pasos: (1) el uso del diseño estadístico de experimentos, (2) la estimación de los coeficientes de un modelo matemático utilizando la técnica de análisis de regresión; (3) la predicción de respuesta, y (4) la verificación de la adecuación del modelo. Entre las estadísticas disponibles están los métodos de diseño, un multi-nivel de Box-Behnken experimental, entre otros (GilPavas *et al.*, 2012). Las variables que afectan los métodos de electro-foto-Fenton y electro-Fenton son el pH, densidad de voltaje, distancia entre los electrodos, agitación, concentración del

colorante, concentración de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , tiempo de la electrolisis y longitud de onda con radiación de lámparas UV. Las variables de respuesta serán la DQO, COT y concentración del colorante.

Demanda química de oxígeno (DQO) se define como la cantidad especificada de un oxidante que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumida se expresa en términos de su equivalente de oxígeno. Es utilizado para evaluar la efectividad del proceso de electro-oxidación como tratamiento de aguas residuales. El procedimiento que se va a emplear para medir el DQO es el método estándar de reflujo cerrado, con medición colorimétrica 5220D (Standar Methods, 2005).

El Carbono Orgánico Total (COT), es una de las variables más utilizadas, como una medida de la mineralización o degradación de la materia orgánica de las muestras tratadas en éste trabajo. El valor del COT, se obtiene por diferencia entre el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico (CI) contenido en una muestra líquida cualquiera ( $\text{COT} = \text{CT} - \text{CI}$ ). El procedimiento empleado para medir el COT es el método estándar de oxidación húmeda, con medición colorimétrica 5310D (Standar Methods, 2005)

La concentración del colorante se determinará a partir de las características de absorbancia en el UV-VIS (200-700 nm), con un Espectrofotómetro, Spectronics Genesys 2PC; donde se medirán basados en las curvas de calibración, la longitud de onda de absorción de 430 nm (rango de color de la tartrazina).

#### **1.4. ALGUNOS ANTECEDENTES**

Las aguas residuales proveniente de la industria en su mayoría cuenta con una amplia variedad de colorantes que contaminan el ambiente; por ejemplo, la industria textil utiliza alrededor de 10.000 colorantes y pigmentos, los cuales están presentes en efluentes resultantes de sus actividades. Estos colorantes conservan su color y estructura química bajo diversas condiciones meteorológicas debido a su diseño para persistir bajo condiciones oxidantes y reductoras. Por la complejidad de estos compuestos, se han efectuado estudios sobre su degradación, lo cual se puede observar en trabajos como: la decoloración oxidativa del colorante azo reactivo negro 5 (RB5) en solución, usando procesos de oxidación Fenton y foto-Fenton (Lucas *et al.*, 2006). Otro trabajo comparó los métodos Fenton, foto-Fenton y electro-Fenton para la mineralización de 10.000 ppm del colorante Negro reactivo B (Huang *et al.*, 2008). Igualmente, se tienen investigaciones donde utilizan la metodología de superficie de respuesta (RMS) para optimizar las condiciones operativas del proceso foto-Fenton para la degradación de aguas residuales altamente concentradas de colorante amarillo 12 (PY12) (GilPavas *et al.*, 2012). Estos estudios hacen parte de varias investigaciones que se pueden encontrar en la literatura, sobre métodos como tratamientos de degradación de colorantes, en especial los azoicos. Cabe resaltar que por la temática de esta investigación, los antecedentes bibliográficos con mayor importancia son aquellos que manejan los Procesos Avanzados de Oxidación, en especial aquellos que utilizan los métodos de electro-oxidación, electro-Fenton y Electro-foto-Fenton.

Teniendo en cuenta los procesos de electro-oxidación, electro-Fenton y Electro-foto-Fenton; es importante mencionar la naturaleza de los electrodos. Los electrodos son los que tienen la función de ejecutar la reacción y por lo tanto, generar los radicales  $\bullet\text{OH}$ . En estos procesos generalmente se usan dos electrodos, el cátodo y el ánodo. La configuración de los electrodos, material y forma, depende del estudio a realizar; esto se puede observar en los trabajos de: comparación de cuatro PAO's, UV/TiO<sub>2</sub>, aire húmedo (WAO), electro-Fenton (EF), y UV/electro-Fenton (UV/EF) con electrodos de platino (ánodo) y carbono (cátodo) para la decoloración y mineralización del colorante reactivo negro 5 (Kusvuran *et al.*, 2005); e implementación del proceso de electrocoagulación con electrodos de hierro para la eliminación del colorante negro reactivo 5 (Sengil y Ozacar, 2009). En estas investigaciones, por ejemplo, se observa el uso de diferentes electrodos que ayudan a la obtención de resultados favorables respecto a la degradación de color, pero con dificultades en cuanto a la mineralización de la materia orgánica; es ahí donde se hace relevante evaluar que material de electrodo represente mayores ventajas en relación con los demás. Estas ventajas se visualizan en la revisión de los resultados disponibles en la literatura, respecto a la aplicación de los electrodos de Diamante Dopados con Boro (BDD) para los procesos electroquímicos, como tratamiento de agua y electro-síntesis de compuestos orgánicos e inorgánicos con el fin de resumir y discutir los avances que tienen relación al método. Con el fin de descubrir un material que funcione como ánodo y brinde una alta estabilidad y alta actividad hacia la oxidación orgánica, se han probado varios electrodos donde se ha observado que: hay rápida pérdida de actividad debido a la superficie ensuciamiento (carbón vítreo), ó un proceso de oxidación selectiva (IrO<sub>2</sub>), liberación de iones tóxicos (PbO<sub>2</sub>) ó una vida útil limitada (SnO<sub>2</sub>). Respecto a los BDD, se cuenta con una alta estabilidad anódica, es un excelente material para la combustión completa de compuestos orgánicos en el tratamiento y desinfección de aguas residuales. Con esta información se tiene como conclusión, la aplicabilidad y ventaja de los electrodos BDD para el tratamiento de aguas y electrosíntesis de compuestos orgánicos y oxidantes fuertes, en comparación con otros electrodos (Panizza y Cerisola, 2005).

Teniendo presente lo mencionado previamente sobre las ventajas de los electrodos de BDD, diversos autores han investigado sobre su uso en diferentes tratamientos de aguas residuales; entre estos están: Aplicación de los procesos electro-foto-Fenton y electro-Fenton para la degradación del colorante índigo carmín utilizando una celda no dividida con un ánodo de BDD y un cátodo de difusión de O<sub>2</sub> a 35,0 °C (Flox *et al.*, 2006). El segundo ejemplo es un proyecto que se centró en la oxidación electroquímica del colorante negro ácido 210 (AB-210) mediante la implementación de BDD bajo el estudio en diferentes condiciones de pH (Costa *et al.*, 2009). El tercer ejemplo, es un estudio sobre las condiciones óptimas para el proceso de decoloración del colorante amarillo ácido (AY 36) por el método de electro-Fenton con un cátodo de BDD para producir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con la metodología experimental de RSM (Cruz *et al.*, 2010). Otro ejemplo, es la realización de la degradación electroquímica de un efluente textil real, con una mezcla de colorantes y aditivos que predomina el color amarillo oscuro con DQO de 729 mg/L, comparando los ánodos BDD y  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>, en presencia o ausencia de iones de cloruro, optimizando las condiciones hidrodinámicas del sistema con el fin de minimizar el consumo de energía (Aquino *et al.*, 2011). El objetivo del estudio fue la degradación del colorante azo amarillo ácido (AY 36); realizado mediante procesos electro-Fenton (EF) y electro-foto-Fenton (EFF) utilizando una planta de flujo de recirculación con una celda dividida con ánodo de

BDD y cátodo de difusión de aire, junto con un reactor solar de solución de 2,5 L con  $108 \text{ mgL}^{-1}$  del colorante y  $0,5 \text{ mM Fe}^{2+}$  a pH 3,0 (Ruiz *et al.*, 2011). Otra investigación relacionada, fue sobre la optimización del proceso de decoloración y degradación del colorante azo Acid Yellow 36 (AY-36) mediante proceso electro-Fenton utilizando una celda electroquímica no dividida con cátodo BDD para la producción de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Cruz *et al.*, 2012). García-Segura *et al.*, (2012) en su investigación, efectuaron la comparación los procesos de electro-foto-Fenton, electro-Fenton con radiación UVA y electro-Fenton foto-asistida (FA-EF), para la degradación de una solución de 200 mg de amarillo 4 (DY4). En todos los métodos usaron un ánodo de BDD y un cátodo de difusión de aire. El trabajo de investigación realizado por Yusuf y Reza (2012), consistió en la utilización de anillos Raschig en forma de ánodos de BDD en un reactor de torre de goteo bipolar, con el objetivo de emplearlos en la oxidación electroquímica del colorante azo RB5 (Reactive Black 5). Todos estos estudios mencionados además de los otros existentes en la bibliografía, representan la gran versatilidad de los electrodos BDD para ser usado en diversos procesos y degradación de colorantes azoicos presentes en el agua, lo cual se ve reflejado en valores de degradación de color mayores al 80% y una alta eficiencia de degradación de materia orgánica.

En relación con el desarrollo de la investigación, además de los procesos y los electrodos, es importante dar una mayor profundidad al tipo de colorante que se va a tratar; previamente se mencionó sobre la problemática de los colorantes, estos están clasificados en diversos tipos, entre los cuales los más utilizados son los tipo azoicos. Entre los colorantes azoicos, uno de los más usados para dar tonalidades de color amarillo, naranja y/o rojo es la tartrazina. Para la degradación y mineralización de tartrazina, se han reportado muy pocos estudios, los cuales son: Comparación de diferentes materiales de electrodos por medio de electrocoagulación para la decoloración del colorante tartrazina. Las variables que más influyeron en la remoción del color fueron la densidad de corriente, el tiempo de electrólisis, distancia entre los electrodos, concentración de electrolito y pH de la solución. Realizaron ensayos en una celda electroquímica simple con un ánodo y un cátodo, una solución de  $40 \text{ mgL}^{-1}$  de tartrazina con  $400 \text{ mgL}^{-1}$  de NaCl y DQO de  $30 \text{ mgL}^{-1}$ . Se obtuvo como resultado la remoción casi del 100% de color, 90% de DQO; en condiciones de pH 5,7, 8, con un tiempo de electrólisis 6 minutos, densidad de corriente  $120 \text{ Am}^{-2}$ , distancia entre electrodos de 1,5 cm, con un ánodo de hierro y un cátodo de aluminio. Adicionalmente, se compararon por medio de la eficiencia, celdas electroquímicas con electrodos monopolares en serie y en paralelo; y con electrodos bipolares. Los resultados obtenidos con los electrodos monopolares con conexión en serie fue la configuración más eficaz. También se concluyó que el proceso con electrodo Fe/Al (ánodo/cátodo) fue más eficaz para el tratamiento, en comparación a los electrodos de Fe/Fe (Modirshahla *et al.*, 2007). En el trabajo realizado por Gupta *et al.*, (2011), investigaron la degradación de la tartrazina mediante fotodegradación con radiación UV y con  $\text{TiO}_2$  como catalizador, este proceso se llevo a cabo en diferentes condiciones de pH (2,2 a 11), dosis de catalizador (2 a 20 mg) y concentración del colorante ( $2 \times 10^{-5} \text{ M}$  a  $8 \times 10^{-5} \text{ M}$ ). Las condiciones óptimas encontradas para la degradación de 100 ml de muestra a  $30^\circ\text{C}$  son: trabajar con  $6 \times 10^{-5} \text{ M}$  concentración colorante, pH 11 y  $0,18 \text{ mg/L}$  de catalizador de  $\text{TiO}_2$ ; para lo cual se obtuvo un porcentaje de degradación del 93,57% de DQO y 96,12% de degradación de colorante. Finalmente, se tiene el estudio sobre el proceso foto-Fenton para tratar el colorante tartrazina a una concentración de  $1,035 \times 10^{-5}$

M y pH 3, por medio de un fotoreactor a escala laboratorio se optimizaron los parámetros de concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , de  $\text{Fe}^{2+}$  y temperatura, las condiciones óptimas fueron  $6 \times 10^{-4}$  M,  $8,28 \times 10^{-5}$  M y 323 K respectivamente, después de 20 minutos de tratamientos la tartrazina se degrada 98% mientras que el COT fue 43%, prolongando el tiempo de tratamiento, 120 minutos, el COT disminuye un 80% (Oancea *et al.*, 2013). Respecto a lo observado en estos trabajos, el tratamiento de la tartrazina hasta el momento no se ha llevado a cabo mediante procesos de electro-oxidación, además, las concentraciones de tartrazina en el agua son bajas en comparación con las concentraciones que se trataran en este proyecto.

Posteriormente, se concluye que los procesos de oxidación, con uso de electricidad y radiación UV (artificial o solar) o luz, tienen una mayor eficacia en cuanto a la degradación de los diferentes tipos de colorantes presentes en las aguas residuales debido a su favorable rendimiento en cuanto a la degradación y eliminación de los compuestos presentes en estos cuerpos de agua.

Para estos procesos es conveniente usar energía solar en combinación con la energía eléctrica, debido a ventajas económicas, además, hace que el proceso sea más amigable con el ambiente; que al analizarlo y proyectarlo en lo que será el trabajo, presenta grandes ventajas en relación al costo-beneficio. En los procesos de oxidación, es importante no solo evaluar la capacidad que tienen respecto a la degradación del color, sino también, evaluar la capacidad de degradación de otros parámetros, siendo importante determinar valores de la DQO y COT.

Finalmente, de acuerdo a la revisión bibliográfica y ensayos experimentales preliminares, Se seleccionaron los factores más influyentes en el proceso de degradación:

- Concentración inicial del colorante: 40-60 ppm
- pH: 3-6
- Conductividad: 0,008-0,03 M NaCl
- Densidad de corriente: 5-15 mA/cm<sup>2</sup>
- Agitación 240-340 RPM

## **1.5. OBJETIVOS**

### **1.5.1. Objetivo general**

Evaluar la degradación del colorante azoico tartrazina presente en el agua, por medio de los procesos de electro-oxidación usando electrodos de BDD; para determinar la eficacia del tratamiento.

### **1.5.2. Objetivos específicos**

- Evaluar los parámetros de operación que afectan los procesos de electro-oxidación, por medio del análisis de los resultados de DQO, COT y degradación de color; para así determinar las variables que realmente influyen en la ejecución del proceso.

- Optimizar las condiciones de operación del proceso mediante el diseño estadístico de experimentos para así encontrar el mejor escenario de trabajo del proceso de electro-oxidación, para la degradación del colorante tartrazina en el agua.
- Establecer la existencia de un efecto sinérgico en el proceso de electro-oxidación, por medio de la aplicación de radiación UV y reactivo Fenton, bajo las mismas condiciones de operación y las mismas variables de respuesta, para demostrar si la ejecución de los procesos electro-foto-Fenton y electro-Fenton produce un efecto superior respecto al proceso inicial.
- Diseñar conceptualmente el proceso de oxidación, teniendo en cuenta las variables óptimas obtenidas durante la aplicación del trabajo, para definir el diagrama del proceso y los costos del mismo.

## 1.6. ALCANCE

La presente investigación tiene como propósito implementar el proceso de electro-oxidación como tratamiento de aguas contaminadas con colorantes, determinando la eficacia del proceso. Para lograr este objetivo, se realizarán ensayos preliminares a diversas muestras de agua sintética con el colorante tartrazina sometidas al proceso de oxidación; donde los resultados se usarán para establecer los parámetros que influyen directamente en el tratamiento. Con los parámetros más importantes seleccionados (conductividad, pH, densidad de corriente, agitación, concentración de color y concentración de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), se realizará un diseño de superficie de respuesta tipo Box-Behnken para determinar las condiciones óptimas de operación. A partir de esto, se efectuará un estudio del efecto sinérgico usando radiación UV y reactivo Fenton en el proceso de electro-oxidación, conservando las mismas condiciones de operación y variables de respuesta; según los resultados obtenidos, se optará por el proceso más eficiente, que degrade la materia orgánica y el color presente en el agua.

Al finalizar la investigación, se entregará el informe final con los resultados obtenidos de los ensayos realizados, donde se plantearán las condiciones óptimas del proceso; además de diseñar conceptualmente el proceso, el cual contará con los equipos a utilizar, el diagrama de bloques del proceso, el PFD con las respectivas descripciones del proceso (entradas, salidas, servicios industriales, condiciones de operación, entre otros), dimensionamiento del equipos y el costo del proyecto desarrollado.

## 1.7. CONCLUSIONES

De acuerdo con la información descrita en este capítulo, los colorantes azoicos hacen parte de los vertimientos de aguas residuales industriales más complejas de tratar, debido a la carga de contaminantes orgánicos, alto contenido de sólidos, como también la complejidad en la mineralización de su estructura química. Los procesos de oxidación, con uso de electricidad y radiación UV son alternativas de tratamiento que representan mayores

ventajas respecto a los tratamientos convencionales. Para la degradación del colorante azoico tartrazina presente en una muestra de agua sintética, se utilizarán electrodos de BDD debido a que son favorables para incrementar la eficiencia de los procesos de electro-oxidación, respecto a otros electrodos. En esta investigación se evaluarán primero, los factores que influyen en el proceso de degradación del contaminante, y posteriormente, se optimizarán las condiciones de operación mediante un diseño estadístico de experimentos.

## 1.8. BIBLIOGRAFÍA

- Aquino, J., Pereira, G., Rocha-Filho, R., Bocchi N., Biaggio S. (2011). Electrochemical degradation of a real textile effluent using boron-doped diamond or  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> as anode. *Journal Hazardous Materials*.192, 1275–1282.
- Costa, C., Montillab, F., Morallón, E., Olivia, P., (2009). Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions *Electrochimica Acta*, 54, 7048–7055.
- Cruz, K., Torres, O., García, A., Brillas, E., Hernández, A., Peralta J.M. (2012). Optimization of electro-Fenton/BDD process for decolorization of a model azo dye wastewater by means of response surface methodology. *Desalination*. 286, 63–68.
- Cruz, K., Torres, O., García, A., Guzmán, J.L., Reyes, L.H., Hernández, A., Peralta, J.M. (2010). Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chemical Engineering Journal*. 160, 199–206.
- Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E., Vargas-Zavala, A., Abdelhedi, R. (2006). Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Applied Catalysis B: Environmental*.67, 93-104.
- Garcia-Segura, S., El-Ghenymy, A., Centellas, F., Rodríguez, R., Arias, C., Garrido, J., Cabot, P.L., Brillas, E. (2012). Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 681, 36–43
- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., Gómez-García, M.Á. (2012). Decolorization and mineralization of Diarylide Yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: the Response Surface Methodology as the optimization tool. *Water Science & Technology*. 65, 1795-1800.
- GilPavas, E., Betancourt, A., Ángulo, M., Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M.A. (2009). The Box-Benkhen experimental design for the optimization of the electrocatalytic treatment of wastewaters with high concentrations of phenol and organic matter. *Water Science & Technology*, 60,11, 2809-2818.

- Gupta, V. K., Jain, R., Nayak, A., Agarwal, S., Shrivastava, M. (2011). Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Materials Science and Engineering*. 31, 1062-1067
- Huang, Y-H., Huang, Y-F., Chang, P-S., Chen, C-Y. (2008). Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton. *Journal of Hazardous Materials*.154, 655-662.
- Jonstrup, M., Punzi, M., Mattiasson, B. (2011). Comparison of anaerobic pre-treatment and aerobic post-treatment coupled to photo-Fenton oxidation for degradation of azo dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology*. 224, 55-61.
- Kusvuran, E., Irmak, S., Yavuz, I., Samil, A., Erbatur, O. (2005). Comparison of the treatment methods efficiency for decolorization and mineralization of Reactive Black 5 azo dye. *Journal of Hazardous Materials*. 119, 109-116.
- Lucas, S., Peres, J.A. (2006). Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes and Pigments*. 71, 236-244.
- Modirshahla, N., Behnajady, M., Kooshaiian, S (2007). Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. *Dyes and Pigments*. 74, 249–257.
- Mohan, N., Balasubramanian, N., Basha, C. A. (2007). Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of hazardous materials*. 147, 644–651.
- Montgomery Douglas C. *Design and Analysis of Experiments* (2001). John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos de América. INC, ISBN: 0471316490.
- Oancea, P., Meltzer, V. (2013). Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.
- Panizza, M., Cerisola, G., (2005). Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*. 51, 191–199.
- Raghu, S., Basha, C. A. (2007). Electrochemical treatment of Procion Black 5B using cylindrical flow reactor — A pilot plant study. *Journal of Hazardous Materials*, 139, 381–390.
- Raghu, S., Lee Chang, W., Chellammal, S., Palanichamy, S., Basha, C. (2009). Evaluation of electrochemical oxidation techniques for degradation of dye effluents a comparative approach. *Journal of hazardous materials*. 171, 748–754.



- Ruiz, J., Arias, C., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J.M. (2011). Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. *Chemosphere*. 82, 495–501.
- Ruiz, J., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J., Arias, C., Brillas, E. (2011). Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization: Effect of current density,  $\text{Fe}^{2+}$  and dye concentrations. *Chemical Engineering Journal*. 171, 385-392.
- Sengi, A., Ozacar, M. (2009). The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 161, 1369–1376.
- Standar methods for the examination of water and waste water. 20<sup>a</sup> Edición (Centennial edition). American Public Health Association (APHA). Washington 2005. ISBN: 0-87553-047-8.
- US Environmental Protection Agency 2011. Available from: [www.epa.gov](http://www.epa.gov). (Fecha de consulta noviembre 1 del 2012).
- Wawrkzkiewics, M., Hubicki, Z. (2009). Removal of tartrazine from aqueous solutions by strongly basic. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 502-509.
- Yusuf, Y., Reza, S. (2012). Anodic oxidation of Reactive Black 5 dye using boron doped diamond anodes in a bipolar trickle tower reactor. *Separation and Purification Technology*. 85,130–136.

## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

### **2.1. MATERIALES Y MÉTODOS**

#### **RESUMEN**

En el presente capítulo se muestran los pasos que se llevaron a cabo para el montaje y el procedimiento de los ensayos realizados, además, se detallan los equipos, materiales, reactivos y las características de la muestra de agua que se utilizaron en el desarrollo de la investigación. Los métodos estadísticos utilizados fueron: factorial fraccionado para el diseño preliminar y el método de superficie de respuesta, tipo Box-Behnken para encontrar los factores óptimos y con estos resultados realizar el estudio cinético.

#### **2.1.1. Materiales y Equipos**

##### **2.1.1.1. Reactivos**

La muestra de estudio fue preparada en el laboratorio con agua desionizada y colorante Tartrazina, 89,33% de pureza, suministrado por la empresa ColorQuímica. La adecuación de conductividad se efectuó con NaCl grado comercial, marca Refisal; el pH se ajustó con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 99,1%, Mallinckrodt Analytical Reagent y NaOH grado comercial, Bell Chem Internacional S.A. Para el proceso electro-Fenton, se utilizó FeCl<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O grado analítico, J.T. Baker.

##### **2.1.1.2. Reactor**

Se empleó un reactor de borosilicato con capacidad de 42 ml, configuración tipo batch. El proceso de electro-oxidación se realizó con un electrodo de diamante dopado con boro (BDD, 0.5 mm sustrato de silicona, marca Fraunhofer USA Center for Coatings and Laser Applications) como ánodo y un electrodo de titanio como cátodo; ambos electrodos fueron sumergidos 2 cm<sup>2</sup> en la solución y alimentados por una fuente de voltaje BK-Precisión. El proceso de electro-oxidación con radiación UV se hizo con dos lámparas de 365 nm (cada una: 4W) conectadas cada una a fuentes de energía de una salida. Los ensayos se efectuaron con agitación constante (340 rpm) con un agitador magnético Corning, a temperatura y presión ambiente (Condiciones Medellín, Colombia).

##### **2.1.1.3. Caracterización de la muestra**

En la investigación se utilizó una muestra de agua obtenida de la solución, colorante tartrazina al 89,33% y agua destilada proporcionada por el laboratorio de ingeniería de procesos. Los datos se muestran en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Condiciones iniciales de la muestra de agua a tratar.

Parámetros	Medición			
	20	30	40	60
Concentración tartrazina (ppm)	20	30	40	60
DQO (mg/L)	27	40	59	77
pH	6,077	6,092	6,096	6,092
Conductividad (μS/cm)	1060	1060	1060	1060
Densidad (g/ml)	1,001	1,001	1,001	1,001
Viscosidad (cP)	1,002	1,002	1,002	1,002

#### 2.1.1.4. Métodos analíticos

Para determinar la degradación del color en las muestras de agua, se utilizó un Espectrofotómetro, Spectronics Genesys 2PC, para medir longitudes de onda en el UV/visible entre rangos de 200 a 700 nm. La degradación de la materia orgánica se evaluó con los kit test 0-26 (DQO 160) Macherey-Nagel, el Kit test 0-94 (COT 60) Macherey-Nagel, y el Termoreactor Spectroquant TR 420 Merck; la lectura de los valores de DQO y COT se hicieron con el equipo Nanocolor 500D Macherey-Nagel. La medición de pH y conductividad se determinó por el equipo multiparamétrico (pHmetro y conductímetro), Thermo Scientific Orion 5 star. La eficiencia de los procesos de oxidación implementados en este proyecto, se calcularon mediante el porcentaje de degradación de color (DC), DQO y COT, a través de la ecuación 2.1.

$$\%P = \frac{(P_0 - P)}{P_0} * 100 \quad (2.1)$$

*Dónde:*

$P_0$ : Parámetro inicial a evaluar (DC, DQO ó COT).

$P$ : Parámetro final a evaluar (DC, DQO ó COT).

##### 2.1.1.4.1. Medición de la Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Se define como la cantidad especificada de un oxidante que reacciona con la muestra bajo condiciones controladas. La cantidad de oxidante consumida se expresa en términos de su equivalente de oxígeno. Es utilizado para evaluar la efectividad del proceso de electro-oxidación como tratamiento de aguas residual. El procedimiento empleado para medir el DQO es el método estándar de reflujo cerrado, con medición colorimétrica 5220D (Standard Methods, 2005).



(A)



(B)

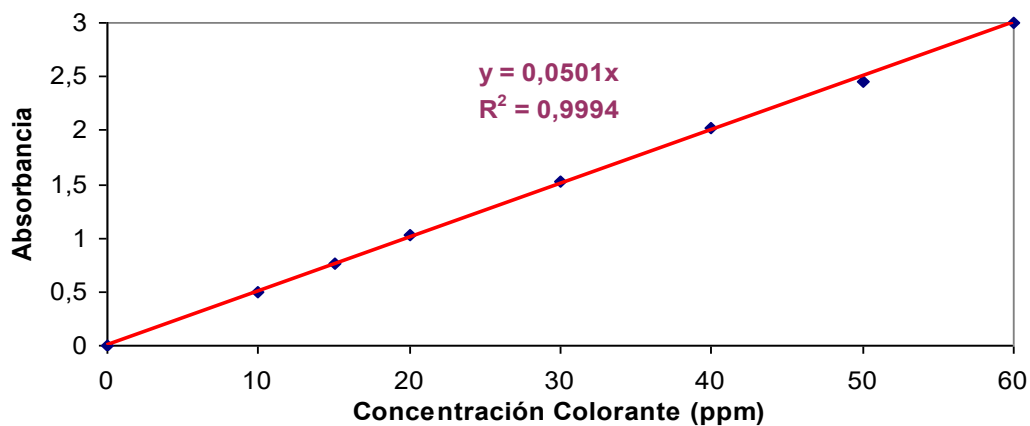
**Figura 2.1.** Thermo-Reactor (A) y Fotómetro (B) usados para la determinación de la DQO

#### 2.1.1.4.2. Medición del Carbón Orgánico Total (COT)

Esta es una de los parámetros más utilizados como medida de mineralización o degradación de la materia orgánica de las muestras tratadas. El valor del COT, se obtiene por diferencia entre el Carbono Total (CT) y el Carbono Inorgánico (CI) contenido en una muestra líquida ( $COT = CT - CI$ ). Para la determinación del COT se empleó el método estándar de oxidación húmeda, con medición colorimétrica de 5310D (Standar Methods, 2005).

#### 2.1.1.4.3. Medición del color

Las concentraciones de colorante se determinaron a partir de sus características de absorbancia en el UV-VIS (200-700 nm), Espectrofotómetro, Spectronics Genesys 2PC) y se midieron basados en la curva de calibración construida a la longitud de onda de absorción de 430 nm, con las concentraciones de 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 mg/L como se muestra en la figura 2.2.



**Figura 2.2.** Curva de calibración para el colorante tartrazina, longitud de onda 430 nm.

## 2.1.2. Métodos estadísticos

### 2.1.2.1. Diseño factorial fraccionado $2^{n-1}$

En investigaciones donde es de interés estudiar muchos factores, se requiere una estrategia que permita reducir de manera importante el número de tratamientos experimentales, pero que al mismo tiempo se pierda el mínimo de información valiosa. Tal estrategia la conforman los diseños factoriales fraccionados, los cuales, gracias al exceso de información que acumulan los diseños factoriales completos cuando se estudian muchos factores, permiten sacrificar información poco importante en aras de un diseño manejable en cuanto al número de corridas experimentales. Los ensayos en los diseños factoriales fraccionados son parte o una fracción de los tratamientos de los factoriales completos. La teoría de diseños fraccionados se basa en una jerarquización de los efectos; en donde, los más importantes son los efectos principales (Gutiérrez *et al.*, 2008).

El uso exitoso de los diseños factoriales fraccionados se basa en tres ideas claves (Montgomery, 2001):

- El principio de efectos esparcidos: cuando hay varias variables, es posible que el sistema o proceso esté dominado principalmente por algunos de los efectos principales y las interacciones de orden inferior
- Propiedad de proyección: los diseños factoriales fraccionados pueden proyectarse en diseños más fuertes en el subconjunto de los factores significativos.
- Experimentación secuencial: es posible combinar las corridas de dos diseños factoriales fraccionados para ensamblar secuencialmente un diseño más grande para estimar los efectos de los factores y las interacciones de interés

En esta investigación se usó un diseño factorial fraccionado del tipo  $2^{n-1}$ , debido a que lleva con frecuencia a una gran economía y eficiencia en la experimentación, además se obtiene información suficiente del diseño para proceder a la siguiente etapa de la experimentación, lo cual podría implicar la incorporación o eliminación de factores, la variación de algunos de los factores en nuevos rangos. El análisis estadístico del diseño factorial fraccionado se realizó con el software Statgraphics 5.1., empleando el diagrama de probabilidad, el diagrama de Pareto y la tabla ANOVA, para determinar los factores más influyentes en el proceso de degradación de la DQO y la degradación de colorante.

En el diseño preliminar se hicieron 19 experimentos. En la tabla 2.2., se muestran los factores evaluados y los tres niveles elegidos para la programación de las pruebas experimentales.

**Tabla 2.2.** Variables para el diseño de experimentos preliminar

<b>Factores codificados X</b>			
	-1	0	1
<b>Variable</b>	<b>Nivel 1</b>	<b>Nivel 2</b>	<b>Nivel 3</b>
Concentración inicial (Ci, ppm)	20	40	60
pH	3	4,5	6
Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	945	2038	2927
Densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	5	10	15
Agitación (rpm)	240	290	340

### 2.1.2.2. Diseño experimentos de superficie de respuesta, Box-Behnken

El diseño de Box-Behnken (BBD) es una clase de diseño estadístico de experimentos de segundo orden rotatorios o casi rotatorios, basado en diseños factoriales incompletos de tres niveles. El número de experimentos (N) necesarios para el desarrollo BBD se define como  $N = 2k(k - 1) + C_0$ , donde k es el número de factores y  $C_0$  es el número de puntos centrales. El diseño se representa como un cubo, sin embargo, los puntos experimentales se encuentran en los puntos medios de las aristas del cubo en lugar de las esquinas y los centros de las caras (Teixeira *et al.*, 2009). Una ventaja de BBD es que no contiene combinaciones de todos los factores que son al mismo tiempo en su nivel más alto o más bajo. Por lo tanto, estos diseños son útiles para evitar experimentos que se realizaron en condiciones extremas, para los que pueden producirse resultados insatisfactorios. Por el contrario, no son eficaces para situaciones en las que se desea saber las respuestas en los extremos (es decir, en los vértices del cubo) (Teixeira *et al.*, 2009). Este diseño sirve para optimizar las condiciones de operación con las tres variables más importantes establecidas previamente en el diseño preliminar, las cuales se pueden observar en la tabla 2.3, mientras se deja constante la molaridad y la agitación (GilPavas *et al.*, 2012; GilPavas *et al.*, 2009).

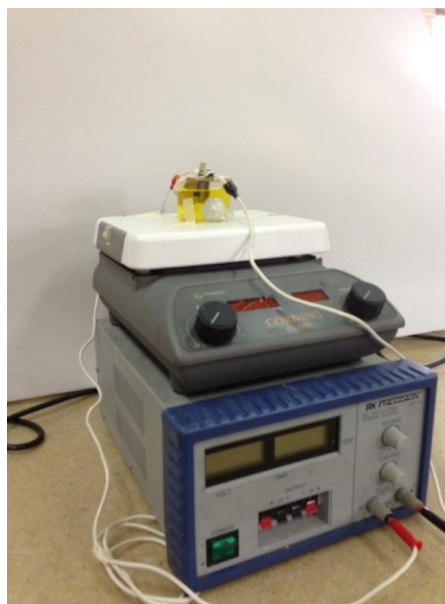
El análisis estadístico se hizo con el software estadístico Statgraphics 5.1., se analizaron los resultados mediante la tabla ANOVA, diagrama de Pareto y las superficies de respuesta.

**Tabla 2.3.** Variables de diseño experimentos Box-Behnken

<b>Factores codificados X</b>			
	-1	0	1
<b>Variable</b>	<b>Nivel 1</b>	<b>Nivel 2</b>	<b>Nivel 3</b>
Concentración (Ci ppm)	20	40	60
pH	3	4,5	6
Densidad de corriente ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	5	7,5	10

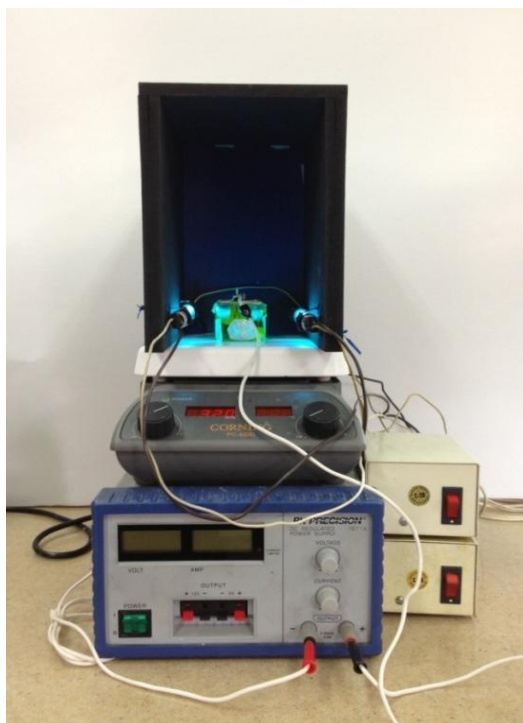
## 2.2. MONTAJE E IMPLEMENTACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRO-OXIDACIÓN, ELECTRO-FENTON Y ELECTRO-FOTO-FENTON

Para el proceso de electro-oxidación (EO), se utilizó un reactor construido en vidrio de borosilicato, sobre una plancha con agitación magnética. En el reactor se ponen dos electrodos que funcionan como cátodo y ánodo, los cuales están conectados por cables a una fuente de voltaje BK-Precisión. El cátodo (titanio) y ánodo (BDD) están sumergidos en la muestra de agua con un área de  $2\text{ cm}^2$ , a una distancia del uno del otro de 4 mm. Para este proceso se ajusta las rpm para una agitación constante de la muestra y se ajusta el amperaje. (Ver figura 2.3)



**Figura 2.3.** Montaje del proceso EO y EF.

La implementación del proceso de electro-Fenton (EF) se lleva a cabo de la misma manera que el proceso de electro-oxidación (ver figura 2.3.), la diferencia radica en la adición de la sal de hierro,  $\text{Fe}^{2+}$ , en las muestras de agua a tratar. Por último, el montaje del proceso de electro-foto-Fenton (EFF) se realiza con configuración similar a la figura 2.3, adicional se utiliza una carcasa de madera donde se sujetan las lámparas de 365 nm, y se asegura que la radiación de longitud de onda emitida sea uniforme en el reactor. En la figura 2.4, se muestra el montaje empleado. Todos los ensayos se realizaron a presión y temperatura ambiente de la ciudad de Medellín, Antioquia, Colombia.



**Figura 2.4.** Montaje proceso de EFF.

## **2.3. DISEÑO EXPERIMENTAL**

### **2.3.1. Diseño preliminar**

Los ensayos preliminares se realizaron para definir los principales parámetros que influyen en proceso de electro-oxidación; es por esto que basados en la revisión de los antecedentes y experiencia del grupo de investigación, se seleccionan los factores: concentración inicial del colorante ( $C_i$ , ppm), pH de la solución, conductividad de la mezcla ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), agitación (rpm), densidad de corriente ( $i$ ,  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), distancia entre los electrodos, y tipo de cátodo. Teniendo en cuenta estos factores, se realizó un diseño estadístico preliminar de experimentos, diseño factorial fraccionado, que se muestra en la tabla 2.4.



**Tabla 2.4.** Diseño de experimentos preliminar, factorial fraccionado.

Ensayo	Ci (ppm)	pH	Conductividad ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	i ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	Agitación (rpm)
1	20	3	2927	5	240
2	20	3	945	15	240
3	60	6	945	5	340
4	60	3	2927	15	240
5	60	3	2927	5	340
6	20	3	2927	15	340
7	20	6	2927	15	240
8	40	4,5	2038	10	290
9	60	6	945	15	240
10	40	4,5	2038	10	290
11	20	6	945	5	240
12	60	6	2927	15	340
13	40	4,5	2038	10	290
14	60	6	2927	5	240
15	20	6	945	15	340
16	60	3	945	5	240
17	20	3	945	5	340
18	60	3	945	15	340
19	20	6	2927	5	340

### 2.3.2. Diseño de experimentos

Con los resultados obtenidos en diseño estadístico preliminar y analizando los factores que más influyen en la degradación de la tartrazina, se formula un nuevo diseño para obtener las condiciones óptimas de operación del proceso, empleando un diseño de experimentos de superficie de respuesta tipo Box-Behnken. En la tabla 2.5. Se muestra la programación de cada uno los ensayos. Para el diseño de experimentos, los parámetros conductividad y agitación, se fijaron en  $1060 \mu\text{S}/\text{cm}$  y 340 rpm respectivamente, de acuerdo con los resultados obtenidos en el diseño de experimentos preliminar.

**Tabla 2.5.** Diseño de experimentos Box-Behnken.

Ensayo	Ci (ppm)	i (mA/cm <sup>2</sup> )	pH
1	40	7,5	4,5
2	40	10	6
3	40	7,5	4,5
4	20	7,5	6
5	20	10	4,5
6	60	7,5	6
7	20	7,5	3
8	60	5	4,5
9	20	5	4,5
10	60	10	4,5
11	40	5	6
12	60	7,5	3
13	40	7,5	4,5
14	40	5	3
15	40	10	3

### 2.3.3. Cinéticas de degradación

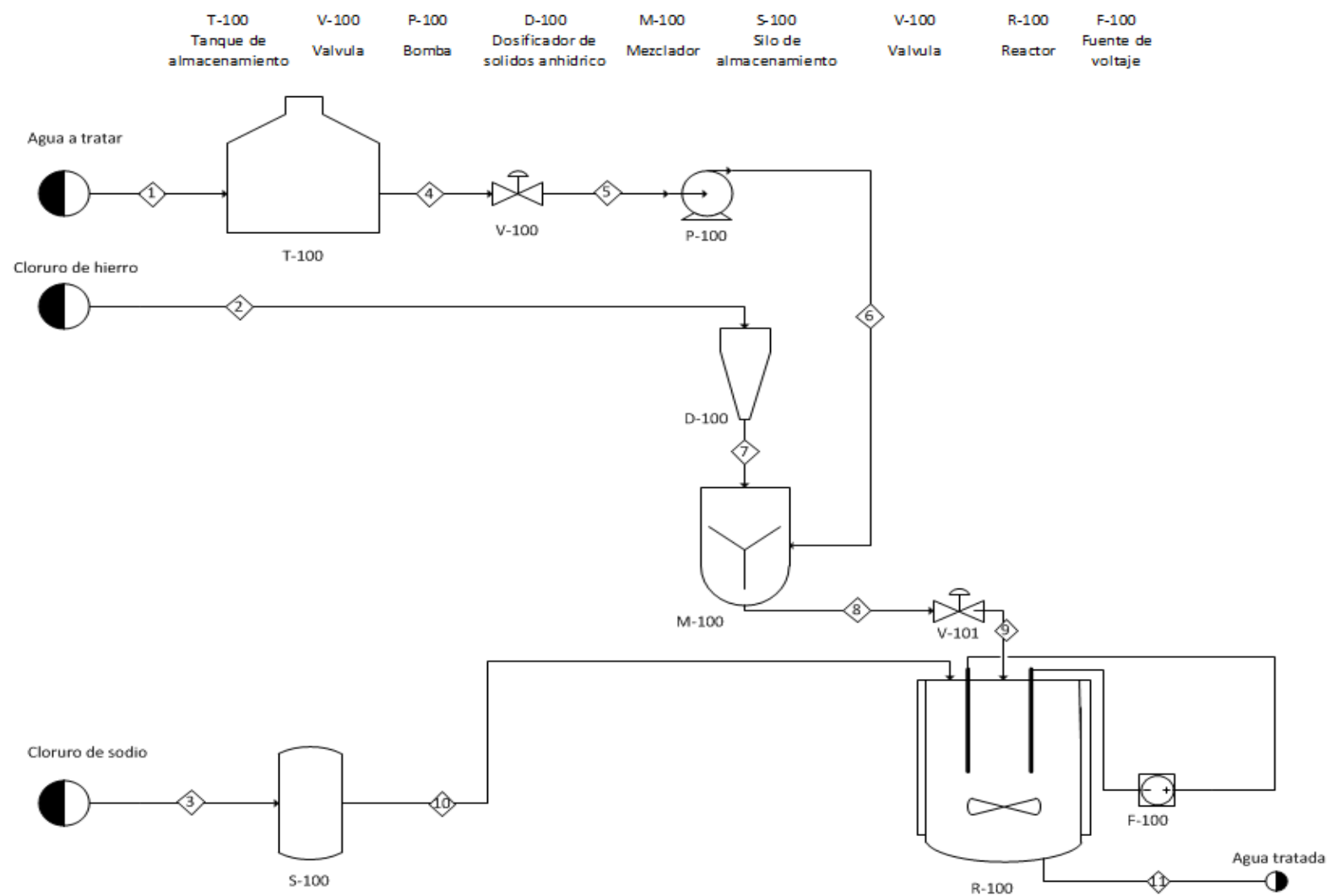
Establecidas las condiciones óptimas de operación se procede hacer el estudio cinético de los procesos de EO, EF y EFF, con el fin de comparar y evaluar la eficiencia de los tratamientos en cuanto a la degradación de color y degradación de la materia orgánica.

## 2.4. PROCEDIMIENTO

Se realizó un diseño de experimentos preliminar, con las muestras de agua destilada con colorante tartrazina en polvo, para concentraciones de 20, 40 y 60 ppm de colorante. A cada muestra se le ajustó el pH a valores de 3, 4,5 y 6 utilizando una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 0,5% y/o una solución de NaOH al 0,5%. La conductividad de la solución se modificó con diferentes concentraciones de NaCl (0,03 M, 0,019 M, 0,008 M). Estas muestras (0,42 L) se trataron mediante el proceso de EO en un reactor de borosilicato, utilizando como cátodo un electrodo de titanio y como ánodo un electrodo de BDD, la reacción de EO se efectuó durante un tiempo de 15 min con agitación mecánica, entre valores de 340 rpm, 290 rpm y 240 rpm. Al finalizar el proceso, se evaluaron los parámetros concentración del colorante, DQO, pH y conductividad.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el diseño preliminar, se fijaron los parámetros de conductividad 1060  $\mu$ S/cm y agitación de la solución a 340 rpm, con estos valores y los factores pH, concentración de colorante y densidad de corriente, se dio paso al diseño experimentos tipo Box-Behnken. En la tabla 2.5, se muestra la programación de cada uno de los ensayos experimentales.

Los estudios cinéticos realizados a partir del proceso de EO, EF y EFF, se llevaron a cabo según las condiciones óptimas de operación en tiempos de 0, 5, 10, 15, 20 y 30 min. Los resultados después del tratamiento se midieron por espectrofotometría, pH, conductividad, DQO y COT; con el fin de comparar y evaluar la efectividad de los procesos. Los ensayos experimentales se realizaron para las concentraciones de colorante de 20, 30 y 60 ppm. Los ensayos se realizaron en el laboratorio de Procesos Avanzados de Oxidación de la Universidad EAFIT. En la figura 2.5, se muestra el montaje del proceso de electro-oxidación.



**Figura 2.5.** Esquema del proceso electro-oxidación.

## 2.5. CONCLUSIONES

El diseño preliminar factorial fraccionado es importante realizarlo debido a que disminuye costos, número de ensayos y tiempo, además, suministra información sobre las combinaciones de los factores que afectan específicamente el proceso. Mediante la ejecución de este diseño estadístico de experimentos se obtienen resultados importantes para efectuar, posteriormente, un diseño estadístico de experimentos de superficie de respuesta tipo Box-Behnken, para determinar las condiciones óptimas de operación del proceso, permitiendo analizar cada uno de los factores que tienen relevancia sobre el proceso y la interacción con el mismo. Con las condiciones óptimas se realizan los estudios cinéticos, que son importantes para determinar el tiempo de operación de los procesos de oxidación y observar el comportamiento del proceso de la reacción de electro-oxidación en el tiempo.

## 2.6. BIBLIOGRAFÍA

- GilPavas, E., Dobrosz-Gómez, I., Gómez-García, M.Á. (2012). Decolorization and mineralization of Diarylide Yellow 12 (PY12) by photo-Fenton process: the Response Surface Methodology as the optimization tool. *Water Science & Technology*. 65, 1795-1800.
- GilPavas, E., Betancourt, A., Ángulo, M., Dobrosz-Gómez I., Gómez-García M.A. (2009). The Box-Benkhen experimental design for the optimization of the electrocatalytic treatment of wastewaters with high concentrations of phenol and organic matter. *Water Science & Technology*, 60,11, 2809-2818.
- Montgomery Douglas C. *Design and Analysis of Experiments* (2001). John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos de América.
- Mohan, N., Balasubramanian, N., & Basha, C. A. (2007). Electrochemical oxidation of textile wastewater and its reuse. *Journal of hazardous materials*. 147, 644–651.
- Gutiérrez Pulido H., Vara Salazar R., Cano Carrasco A., Osorio Sánchez M. *Análisis y diseño de experimentos* (2008). McGraw-Hill. ISBN 9701065263.
- *Standar methods for the examination of water and waste water*. 20ª Edición (Centennial edition). American Public Health Association (APHA). Washington 2005. ISBN: 0-87553-047-8.
- Teixeira Tarley C. R., Silveira G., Lopes dos Santos W. N., Domingues Matos G., Paranhos da Silva E.G., Bezerra M., Miró M., Costa Ferreira S.L. (2009). Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. *Microchemical Journal*. 92, 58-67

## 3. ANÁLISIS Y RESULTADOS

### 3.1. ANÁLISIS Y RESULTADOS

#### RESUMEN

En la presente sección se muestran los resultados de los ensayos preliminares realizados por medio del diseño estadístico factorial fraccionado; estos resultados se usaron para la definición de los parámetros con mayor influencia en el proceso de electro-oxidación; a partir de esto y mediante un diseño estadístico de experimentos tipo Box-Behnken, se realizaron los ensayos experimentales, los cuales dan lugar a la obtención de las condiciones óptimas de operación (Ci: 30 ppm, i: 5 mA/cm<sup>2</sup>, pH 6, agitación 340 rpm (AG), conductividad 1060  $\mu$ S/cm (C) y distancia entre electrodos de 4 mm). Las condiciones óptimas se emplearon para el estudio cinético de los procesos EO, EF y EFF y de esta manera establecer si existe un efecto sinérgico significativo en el proceso de electro-oxidación, con aplicación de radiación UV y reactivo Fenton. Se concluyó que el tratamiento con mayor eficiencia en la degradación y mineralización de la tartrazina fue el proceso EFF.

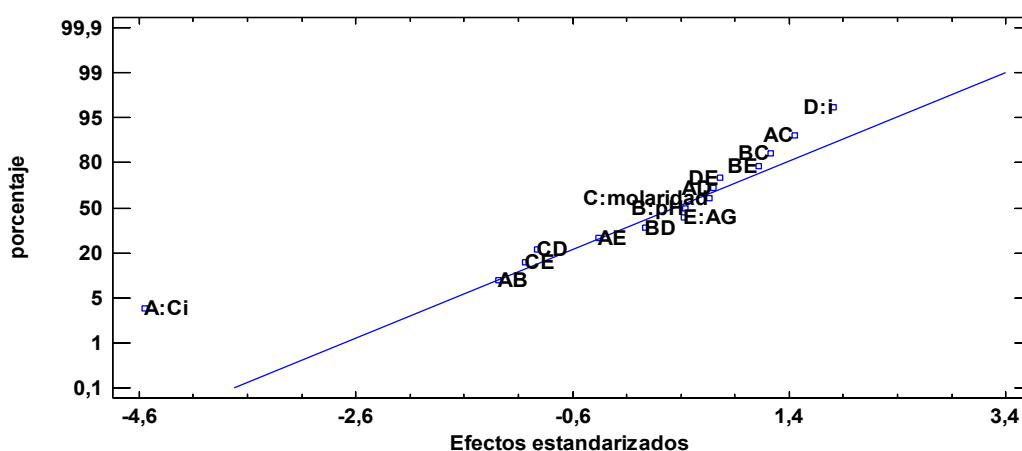
#### 3.1.1. Resultados ensayos preliminares

Con el fin de determinar cuáles son los parámetros más influyentes en el proceso de electro-oxidación, se implementó un diseño estadístico factorial fraccionado para determinar un número razonable y justificable de experimentos a realizar. En la tabla 3.1, se observan las condiciones de cada uno de los 19 ensayos efectuados y sus resultados en porcentaje de degradación de color (%DC) y porcentaje de degradación de DQO (%DDQO).

**Tabla 3.1.** Resultados ensayos preliminares.

Ensayos	Ci (ppm)	pH	C ( $\mu$ S/cm)	i (mA/cm <sup>2</sup> )	AG(rpm)	%DC	%DDQO
1	20	3	2927	5	240	99,202	70,37
2	20	3	945	15	240	90,020	77,78
3	60	6	945	5	340	23,387	30,30
4	60	3	2927	15	240	99,102	62,12
5	60	3	2927	5	340	98,004	40,91
6	20	3	2927	15	340	97,206	62,96
7	20	6	2927	15	240	98,603	77,78
8	40	4,5	2038	10	290	91,367	45,76
9	60	6	945	15	240	38,390	37,88
10	40	4,5	2038	10	290	98,303	72,88
11	20	6	945	5	240	96,307	66,67
12	60	6	2927	15	340	98,703	63,64
13	40	4,5	2038	10	290	97,355	67,80
14	60	6	2927	5	240	98,669	53,03
15	20	6	945	15	340	94,212	96,30
16	60	3	945	5	240	20,892	40,91
17	20	3	945	5	340	87,525	70,37
18	60	3	945	15	340	52,828	60,61
19	20	6	2927	5	340	98,902	81,48

Según la figura 3.1, se observa que los factores significativos en el proceso son A y D. Estas variables son usadas, posteriormente, en el diseño de experimentos tipo Box-Behnken; además, se tiene en cuenta la variable B, la cual aunque, en este análisis estadístico no fue significativa, implica costos en el uso de reactivos. Las otras variables, C y E, son fijadas como constantes debido a que no representan ningún efecto en los ensayos experimentales realizados, ni costos adicionales.



**Figura 3.1.** Gráfica del efecto de los parámetros analizados por medio del diseño factorial fraccionado. A: concentración, B: pH, C: conductividad, D: densidad de corriente y E: agitación.

### 3.1.2. Resultados ensayos experimentales

Con los resultados del diseño de experimentos preliminar se hizo un diseño de superficie de respuesta tipo Box-Behnken para optimizar las variables que influyen en el proceso, se fijaron los parámetros de conductividad 1060  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y agitación 340 rpm, se estableció tiempo de reacción 15 minutos y volumen de muestra de agua 42 ml. El mejor resultado obtenido para la degradación del colorante fue 77,47% DDQO y un 96,86% DC, bajo las condiciones de Ci: 40 ppm, i: 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  y pH: 6 como se muestra en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2.** Resultados del diseño de experimentos Box-Behnken

Ensayo	Ci(ppm)	i(mA/cm <sup>2</sup> )	pH	%DC	%DDQO
1	40	7,5	4,5	91,417	61,972
2	40	10	6	96,856	77,465
3	40	7,5	4,5	89,621	60,563
4	20	7,5	6	95,908	64,103
5	20	10	4,5	97,605	66,667
6	60	7,5	6	60,612	42,308
7	20	7,5	3	96,806	58,974
8	60	5	4,5	64,105	43,590
9	20	5	4,5	96,307	76,923
10	60	10	4,5	74,884	53,846
11	40	5	6	97,206	67,606
12	60	7,5	3	41,384	56,410
13	40	7,5	4,5	91,766	73,239
14	40	5	3	89,122	71,831
15	40	10	3	79,491	70,423

### 3.1.2.1. Análisis de varianza, ANOVA

Los resultados del diseño BBD se analizan mediante la tabla ANOVA, tabla 3.3, donde se observa que la concentración es el factor que más influye en el proceso, debido a que el valor-P tiene un valor menor a 0,05. De igual forma, dos de las interacciones entre los factores son significativas

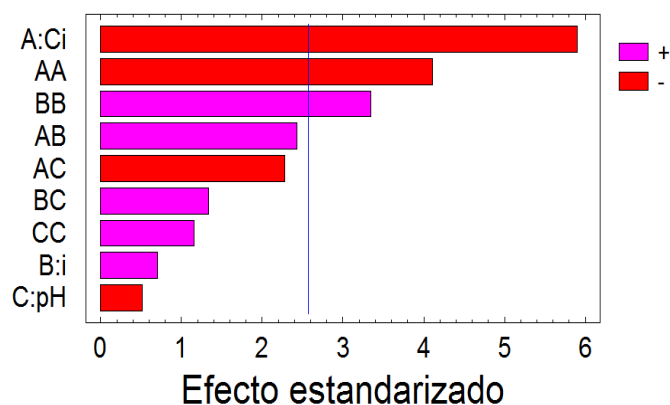
**Tabla 3.3.** Análisis de la varianza ANOVA

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Ci	621,281	1	621,281	34,8	<b>0,002</b>
B:i	8,92531	1	8,92531	0,5	0,5111
C:pH	4,72781	1	4,72781	0,26	0,6287
AA	300,685	1	300,685	16,84	<b>0,0093</b>
AB	105,165	1	105,165	5,89	0,0596
AC	92,4482	1	92,4482	5,18	0,0719
BB	199,92	1	199,92	11,2	<b>0,0204</b>
BC	31,6969	1	31,6969	1,78	0,2401
CC	23,9779	1	23,9779	1,34	0,2988
Error total	89,2581	5	17,8516		
Total (corr.)	1521,59	14			
$R^2 = 94,1339\%$					
$R^2 \text{ ajustado} = 83,5749\%$					



### 3.1.2.2. Diagrama de Pareto

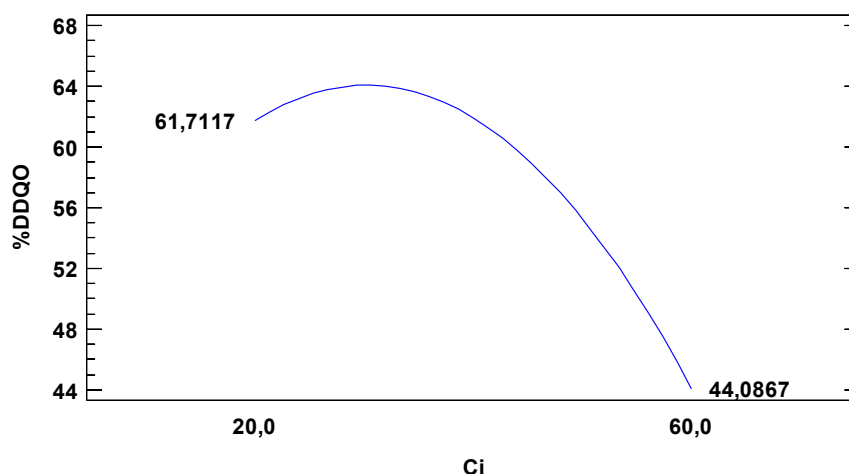
El diagrama de Pareto, figura 3.2, muestra los factores e interacciones (efectos) que tienen mayor o menor influencia con respecto a la variable de respuesta, %DDQO. En esta figura, las barras representan los efectos, los cuales están ordenados en forma descendente de acuerdo con su magnitud absoluta; la significancia del efecto se atribuye únicamente a las barras que superen la línea vertical, que está trazada a la altura del valor crítico. La lectura de los efectos depende igualmente del signo de las barras, si es positivo (+) el efecto es directamente proporcional y si es negativo (-) es inversamente proporcional (Gutiérrez *et al.*, 2008). Según esto, se determina que la variable concentración de colorante (A) es la que más influye en los experimentos, y es inversamente proporcional al %DDQO; también se ve que el efecto AA es inversamente proporcional y el efecto BB es directamente proporcional, respecto a la degradación de DQO.



**Figura 3.2.** Diagrama de Pareto ensayos experimentales. A: concentración de colorante, B: densidad de corriente y C: pH.

### 3.1.2.3. Efecto de la concentración inicial de colorante sobre %DDQO

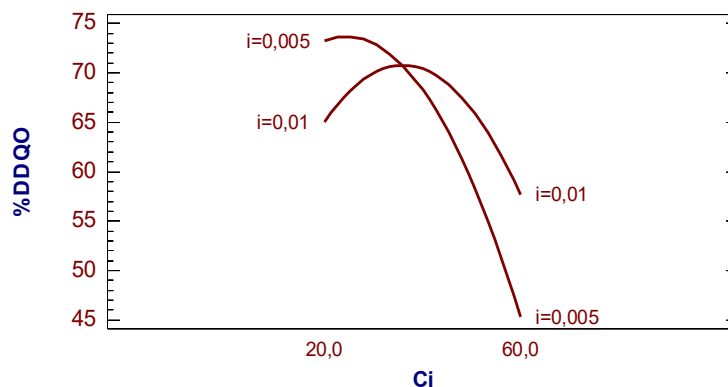
Según la figura 3.3, se confirma la relación antes vista en el diagrama de Pareto, entre la concentración de colorante, el cual es inversamente proporcional al %DDQO. En esta grafica se observa que en el intervalo de Ci de 20 a 40 ppm, el %DDQO es elevado y aumenta paulatinamente; cuando la Ci, pasa a un rango mayor del mencionado el %DDQO disminuye. La reacción del proceso de electro-oxidación genera una cantidad significativa de radicales  $\bullet\text{OH}$ , los cuales se encargan de la mineralización de la materia orgánica; la producción de radicales  $\bullet\text{OH}$  bajo las condiciones establecidas en este proceso es constante, por lo cual al aumentar la concentración de colorante e incrementar la carga orgánica, la eliminación del contaminante disminuye, comportamiento similar fue observado por el grupo de investigación de Ramírez *et al.*, 2012, en su estudio.



**Figura 3.3.** Efecto de Ci sobre el %DDQO.

#### 3.1.2.4. Efecto densidad de corriente (i) sobre %DDQO

Según la figura 3.4, se observa que el valor del %DDQO varía al utilizar densidades de corriente (i) entre valores de 5 y 10 mA/cm<sup>2</sup>; la curva correspondiente a 5 mA/cm<sup>2</sup> vista en la figura muestra que a menores concentraciones de color (Ci), por ejemplo 20 ppm hay un mayor %DDQO, respecto a una i: 10 mA/cm<sup>2</sup>. Esto debido a que hay mayor producción de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, el cual al estar en grandes cantidades toma rutas diferentes a la formación de radicales <sup>•</sup>OH, descomponiéndose en otros compuestos, creando conflictos entre las reacciones del proceso (Ramírez *et al.*, 2012),

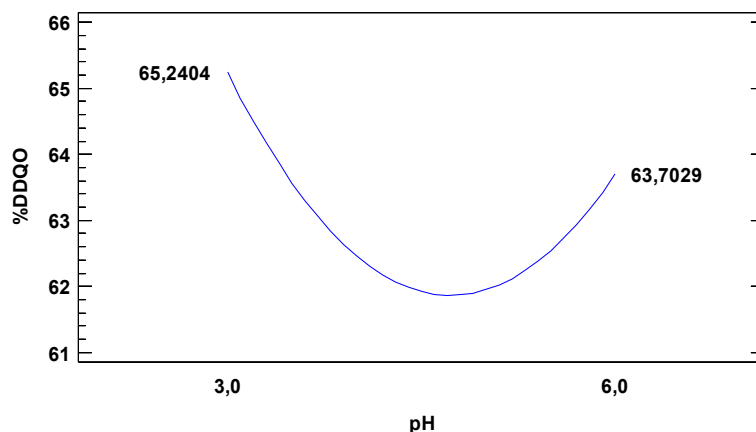


**Figura 3.4.** Efecto de i sobre el %DDQO.

#### 3.1.2.5. Efecto pH sobre %DDQO

Como se observa en la figura 3.5, la variación de pH de 3 y 6, no influyen de forma significativa en los resultados de %DDQO. Basados en este análisis, se toma el valor de pH de 6, debido a que corresponde al valor de pH natural de la tartrazina, ahorrando el uso de reactivos para la adecuación del pH en un rango menor; disminuyendo así tiempo y dinero en el condicionamiento de los ensayos, decisión seguida igualmente en el estudio realizado

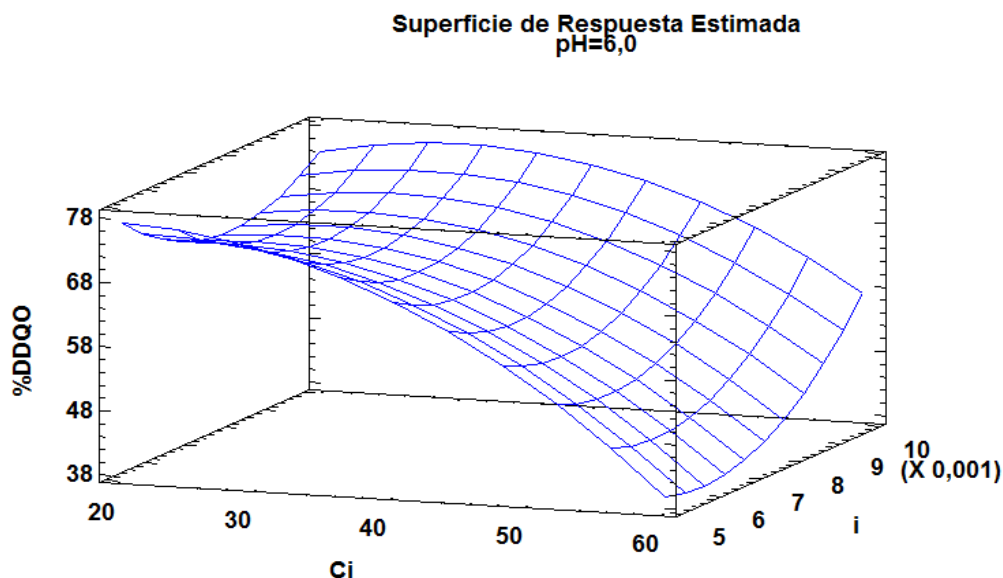
por Yusuf y Reza, 2012, los cuales vieron este aspecto como parte de la rentabilidad de su investigación.



**Figura 3.5.** Efecto del pH sobre el %DDQO.

### 3.1.2.6. Diagrama de superficie de respuesta

En la figura 3.6, se observa el diagrama de superficie de respuesta, obtenido del diseño de experimentos; aquí se puede ver que el %DDQO disminuye cuando la concentración de colorante incrementa. Usando este diagrama y el análisis estadístico del software Statgraphics 5.1 se obtienen las condiciones óptimas de operación, que son: Ci: 30 ppm, i: 5 mA/cm<sup>2</sup> y pH 6; esta información es valiosa debido a que estas condiciones se usaron para el estudio cinético de los procesos EO, EF y EFF, permitiendo determinar el efecto sinérgico del proceso al incorporar radiación UV y el reactivo Fe<sup>2+</sup>.



**Figura 3.6.** Diagrama de Superficie de Respuesta para el %DDQO.

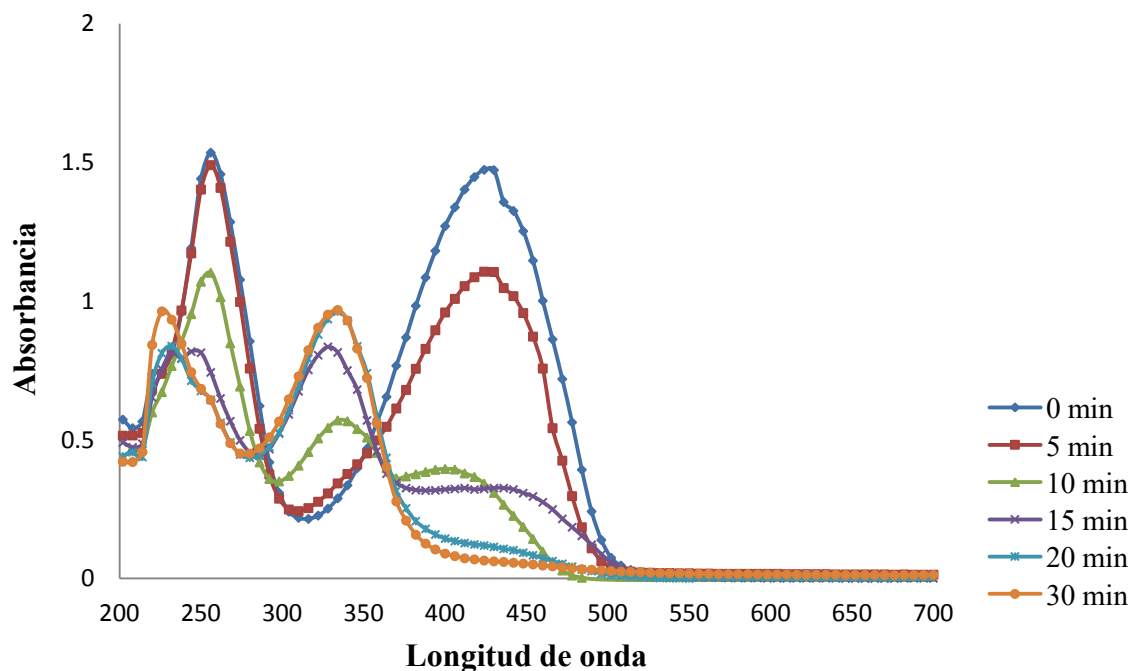
### 3.2. CINÉTICAS DE DEGRADACIÓN

Las siguientes cinéticas de degradación se realizaron con el fin de observar la eliminación del colorante y mineralización de la materia orgánica en función del tiempo, por medio de los procesos de electro-oxidación, electro-Fenton y electro-foto-Fenton.

#### 3.2.1. Proceso de Electro-oxidación (EO)

##### 3.2.1.1. Cinética de degradación de tartrazina

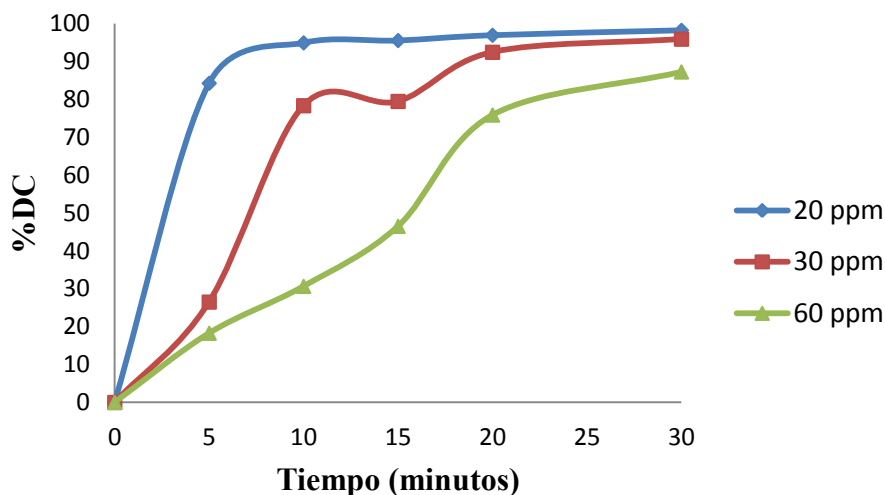
Cada una de las curvas de la siguiente figura corresponde a los resultados de degradación del colorante después del tratamiento de EO en los tiempos 0, 5, 10, 15, 20 y 30 min.



**Figura 3.7.** Barrido espectral de la degradación de tartrazina (30 ppm) mediante el proceso EO. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm.

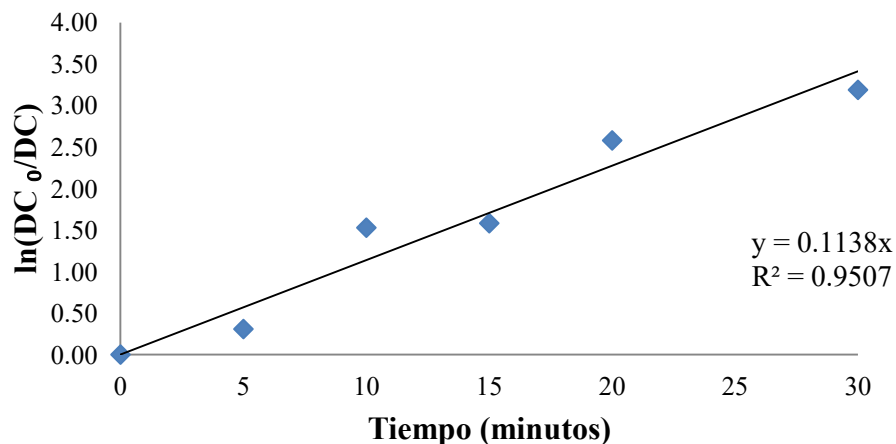
En la figura 3.7, la longitud de onda a 257 nm corresponde a los anillos aromáticos de la tartrazina, y la longitud de onda a 430 nm, corresponde al grupo cromóforo -N=N-, característico del color amarillo del colorante (Oancea *et al.*, 2013). Los resultados del proceso EO se pueden observar claramente después de 10 min de tratamiento, mediante la reducción de la banda del grupo cromóforo y la degradación parcial de los anillos individuales; igualmente, se puede observar que se comienzan a formar compuestos intermedios en la muestra de agua, que se manifiestan en el intervalo de longitud de onda

de 320-360 nm. Al finalizar el proceso de EO se registra una alta eliminación del color, como también un aumento en la aparición de los compuestos intermedios, que no son eliminados por completo durante el tiempo de tratamiento establecido. Es importante resaltar que durante el proceso se electro-genera  $H_2O_2$ , el cuál se registra en el espectro UV-visible en el intervalo de longitud de onda 220-250 nm, como se muestra en la figura 3.7 (Rajeshwar e Ibanez, 1997).



**Figura 3.8.** Cinética de degradación de tartrazina mediante proceso EO, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm.

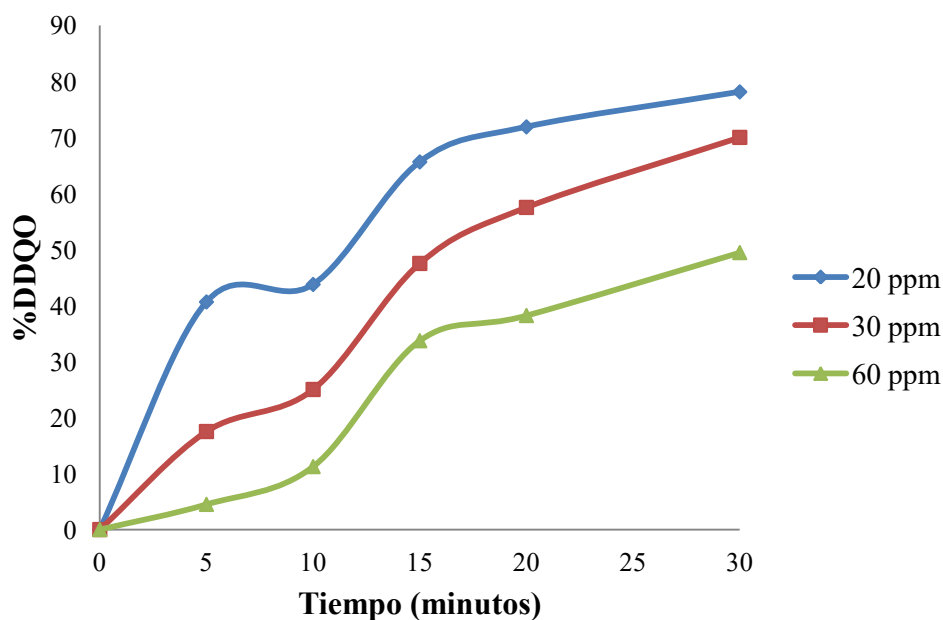
En la figura 3.8, se observa que el proceso EO degrada favorablemente el colorante en el transcurso del tiempo, esta eliminación de color es registrada en el incremento de los porcentajes de degradación. En la figura igualmente se ve que a medida que la muestra de agua tiene una concentración mayor de tartrazina, los resultados de eliminación de color disminuyen; por ejemplo: a concentración de 20 ppm, a los 30 min de tratamiento el %DC es de 98.20, para la concentración de 30 ppm el %DC es de 95.87, para la concentración de 60 ppm el %DC es de 87.23; este comportamiento se debe a que la producción de los radicales  $\bullet\text{OH}$  son constantes, y al aumentar la concentración de color en el agua, el %DC disminuye, esta variación de los resultados se observa igualmente en el trabajo de Yusuf y Reza, 2012.



**Figura 3.9.** Ajuste cinético, modelo primer orden , 30 ppm, proceso EO. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm.

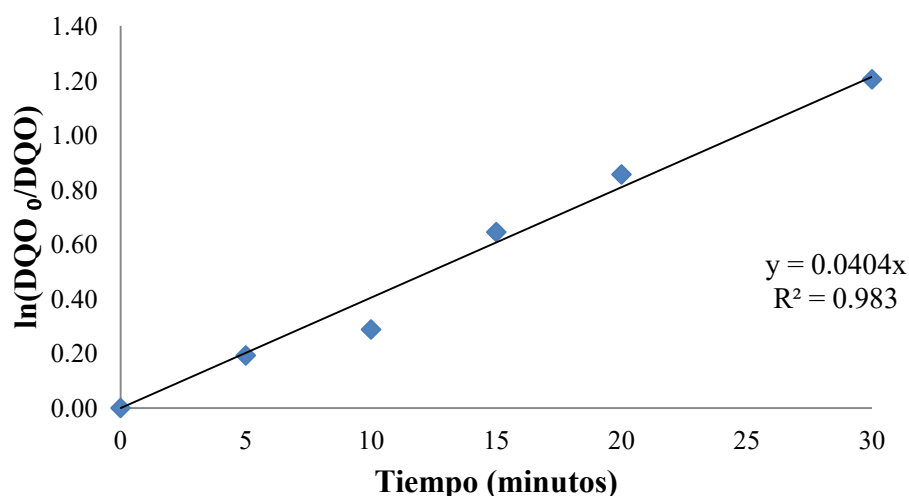
La figura 3.9, corresponde al modelo de primer orden de reacción (Fogler Scott, 2008), obtenido de la relación de las concentraciones iniciales de colorante y las concentraciones finales después del tratamiento de EO. Este es el mejor modelo debido a que se ajusta correctamente según el valor de  $R^2$  (0,9507), y coincide con el estudio realizado por Moreira *et al.*, 2013.

### 3.2.1.2. Cinética de degradación de la DQO.



**Figura 3.10.** Cinética de degradación de la DQO mediante EO, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm

Los resultados que aparecen en la figura 3.10 de %DDDQ para las concentraciones de 20, 30 y 60 ppm de tartrazina, muestran que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento aumenta la degradación de la materia orgánica del agua procesada. Este aumento de la degradación de DQO se le adjudica a los iones  $\bullet\text{OH}$  generados por el electrodo de BDD (Sengil y Ozacar, 2009). Es importante observar que aunque los iones  $\bullet\text{OH}$  aumentan con el tiempo, la producción de estos tiende ser constante, lo cual al aumentar la concentración del colorante, aumenta la demanda de los iones, y al no haber suficientes, el tratamiento del agua se vuelve más lento obteniendo menores resultados de %DDDQ, confirmando así lo mencionado en el análisis estadístico, sobre la importancia de la concentración del colorante como parámetro a tener presente en los experimentos.



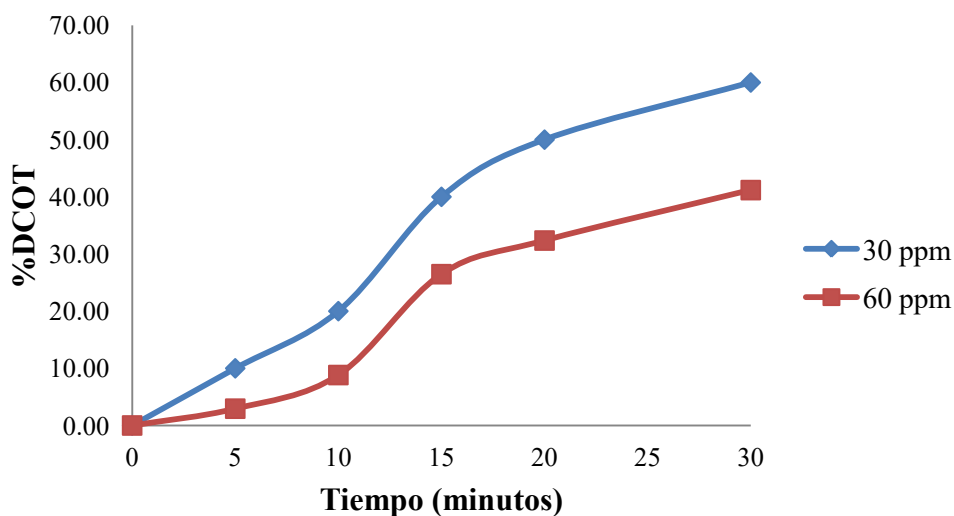
**Figura 3.11.** Ajuste cinético para la DQO, modelo primer orden, 30 ppm, proceso EO. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm

La figura 3.11, representa el modelo y la ecuación de primer orden de reacción (Fogler Scott, 2008); este se seleccionó como el que más se ajusta basado en el valor de  $R^2$  (0,9843), la ecuación obtenida proporciona una predicción de la degradación de la materia orgánica. Este modelo concuerda con los estudios realizados por Costa *et al.*, 2009.

### 3.2.1.3. Cinética de degradación del COT.

La figura 3.12, se muestran los valores de %DCOT en relación al tiempo de tratamiento. Estos valores de %DCOT son menores a medida que la concentración del colorante en la

muestra de agua se incrementa; esto debido a que en el proceso de EO, la cantidad de iones  $\bullet\text{OH}$  que se generan son inferiores en relación a la cantidad de la materia orgánica del colorante. Igualmente se observa que a tiempos prolongados de electro-oxidación, mayor mineralización de materia orgánica se presenta, debido a que se extiende la generación de los iones y el contacto con los mismos. Este comportamiento se registra en el trabajo realizado por Song *et al.*, 2010.



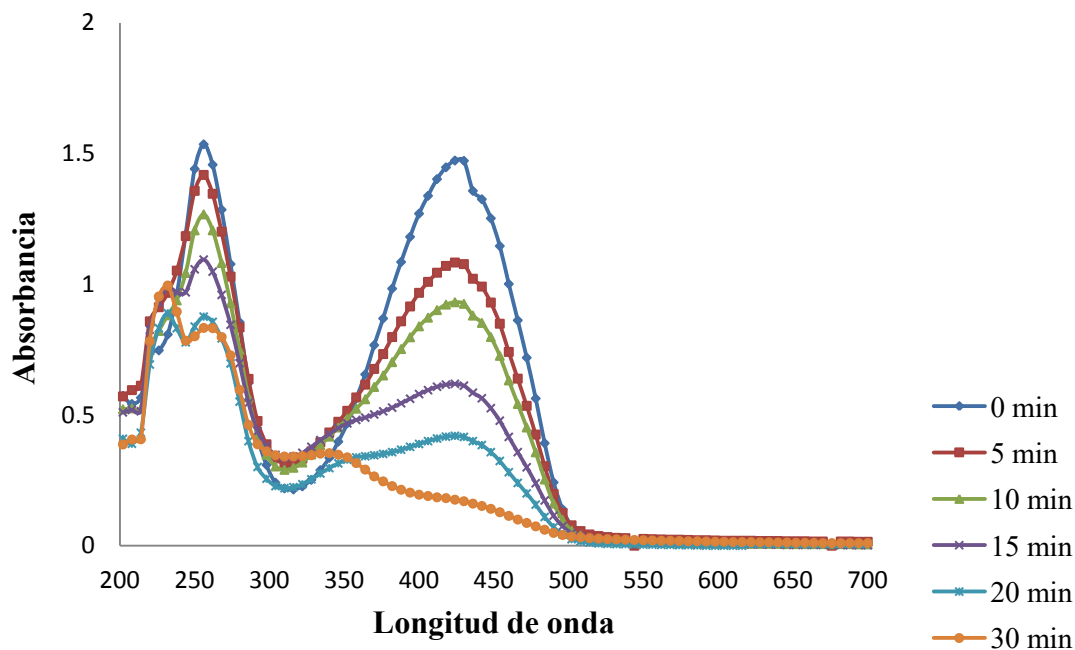
**Figura 3.12.** Cinética de degradación del COT mediante EO, concentraciones 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm.

### 3.2.2. Proceso Electro-Fenton

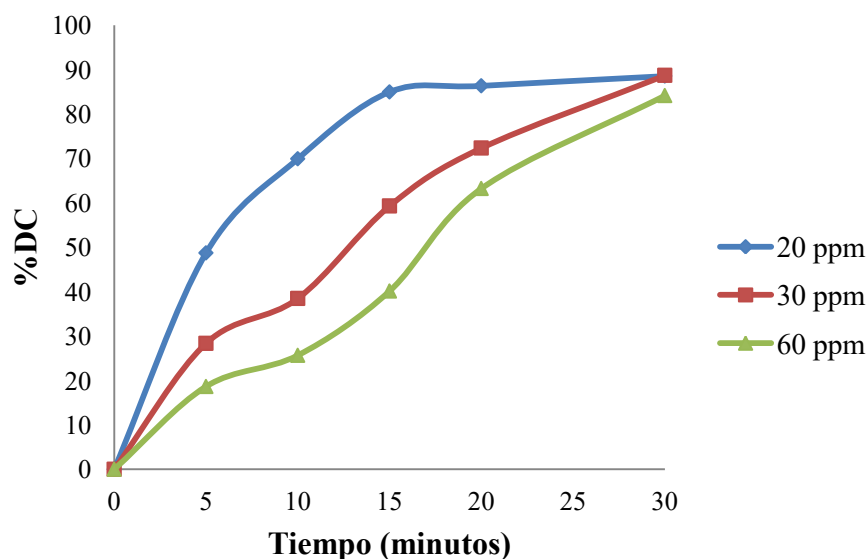
#### 3.2.2.1. Cinética de degradación de tartrazina

La figura 3.13, muestra los resultados de la degradación de la tartrazina en el tiempo, mediante el proceso EF. Comparando la curva en el tiempo 0 respecto a las otras, se observa que la disminución del colorante es mayor con el incremento del tiempo de tratamiento. Esto se debe a que al aumentar el tiempo de tratamiento hay una mayor generación de iones  $\bullet\text{OH}$  los cuales reaccionan con los compuestos intermedios y anillos aromáticos del colorante, degradándolos en moléculas de  $\text{CO}_2$  (Brillas *et al.*, 2008).



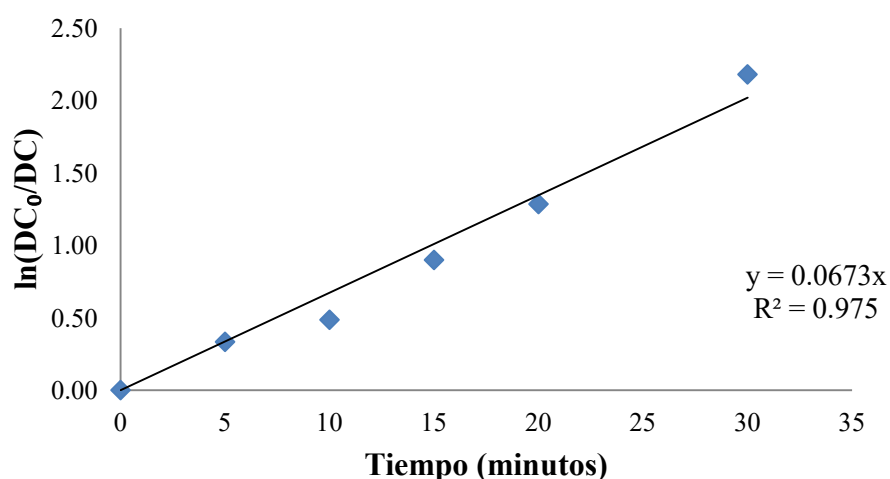


**Figura 3.13.** Barrido espectral de la degradación de tartrazina (30 ppm) mediante el proceso EF. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM  $\text{Fe}^{2+}$  (concentración de hierro obtenido por ensayos preliminares)



**Figura 3.14.** Cinética de degradación de tartrazina mediante proceso EF, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM  $\text{Fe}^{2+}$  (concentración de hierro obtenido por ensayos preliminares).

En la figura 3.14 se puede observar que al aumentar las concentraciones de colorante, el proceso EF presenta resultados similares en cuanto a la eliminación del colorante. Esto se ve por ejemplo, en los %DC obtenidos al cabo de 30 min de tratamiento:  $C_i=20$  ppm %DC=88,523;  $C_i=30$  ppm %DC= 88,689 y  $C_i=60$  ppm %DC=84. La eficiencia de este proceso se da por la reacción del  $Fe^{2+}$  adicionado, con  $H_2O_2$  generado por el ánodo, dando como resultado la destrucción de las moléculas del colorante presentes en la solución, rompiendo en un principio el enlace azo, seguido por la hidroxilación del anillo aromático; evitando la formación de compuestos intermedios por el incremento de la eficiencia del tratamiento (Nidheesh y Gandhimathi, 2012).



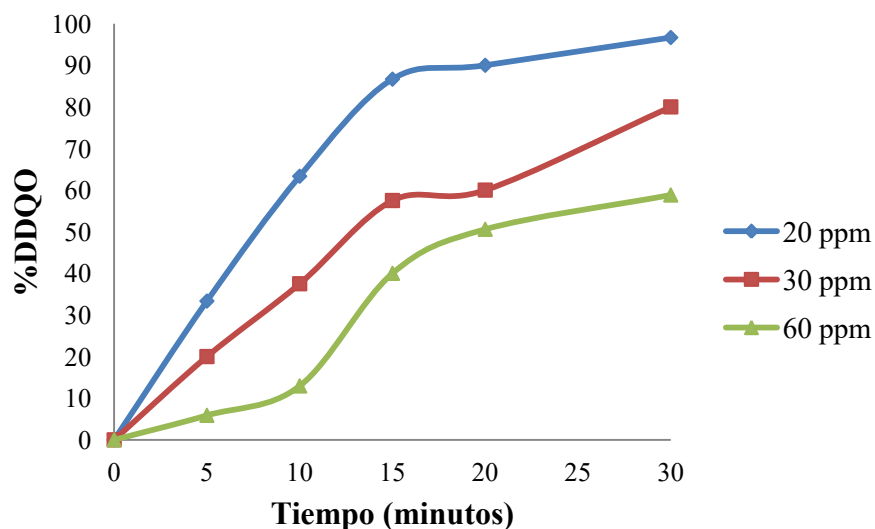
**Figura 3.15.** Ajuste cinético para la tartrazina, modelo primer orden, 30 ppm, proceso EF. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5$  mA/cm<sup>2</sup>, Conductividad=1060  $\mu$ S/cm, distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM  $Fe^{2+}$  (concentración de hierro obtenido por ensayos preliminares).

La figura 3.15, Representa el modelo de primer orden resultante de la relación entre la concentración de la tartrazina ( $\ln(C_0/C)$ ) en la muestra de agua vs el tiempo; el valor de  $R^2$  obtenido de la ecuación del modelo es igual a 0.975, lo cual confirma la precisión del modelo respecto a los parámetros de estudio de la figura.

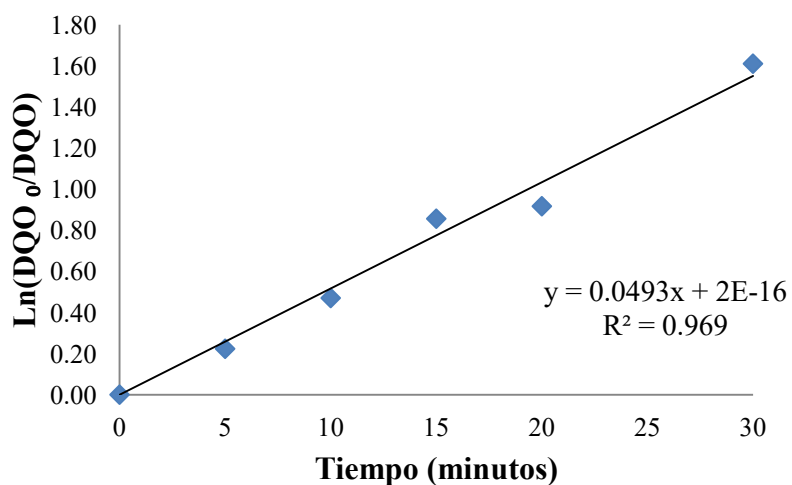
### 3.2.2.2. Cinética de degradación de la DQO.

La figura 3.16, representa gráficamente los %DDQO durante el tiempo de tratamiento; lo que se puede observar es que a medida que la concentración del colorante aumenta, menor es el %DDQO. Igualmente, se observa que con el proceso EF se obtienen mejores resultados de %DDQO en comparación al proceso de EO (figura 3.10); esta diferencia sustancial, se atribuye a la adición de la pequeña cantidad de  $Fe^{2+}$ , que funciona como

catalizador de la solución, mejorando el poder oxidante del  $\text{H}_2\text{O}_2$  formado por la reacción del proceso, debido a la producción de los radicales  $\bullet\text{OH}$  (Flox *et al.*, 2006).



**Figura 3.16.** Cinética de degradación de DQO mediante proceso EF, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$  distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM  $\text{Fe}^{2+}$  (concentración de hierro obtenido por ensayos preliminares).



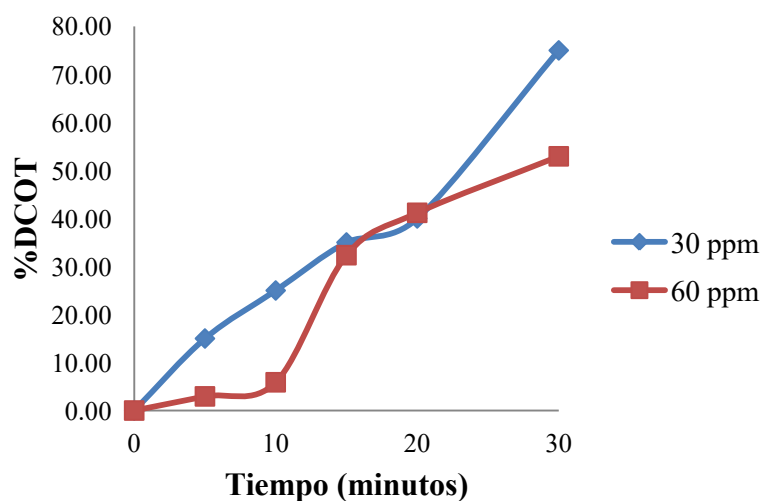
**Figura 3.17.** Ajuste cinético para la DQO, modelo primer orden, 30 ppm, proceso EF. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060

$\mu\text{S}/\text{cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de  $0,3 \text{ mM Fe}^{2+}$  (concentración de hierro obtenido por ensayos preliminares).

La figura 3.17, representa el modelo de primer orden de reacción (Fogler Scott, 2008) seleccionado como el mejor, según el valor de  $R^2$  igual a 0,969; este modelo se obtuvo de los valores resultantes de la medición de DQO ( $\ln(\text{DQO}_0/\text{DQO})$ ) vs el tiempo. Cabe resaltar que la mayoría de estudios cinéticos asistidos por el proceso Fenton sobre decoloración y eliminación de componentes aromáticos que conforman los colorantes azoicos, son descritos comúnmente por medio ecuaciones de velocidad de primer orden (Cruz *et al.*, 2010).

### 3.2.2.3. Cinética de degradación del COT.

En la figura 3.18, se observa el aumento de los %DCOT a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, aquí los compuestos orgánicos son oxidados con mayor eficiencia que el proceso de EO, debido a que aumenta la generación de radicales  $\bullet\text{OH}$  por la adición de la sal de hierro, que funciona como catalizador de la solución mejorando el poder oxidante del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en el medio (Flox *et al.*, 2006). También se observa en la figura, la disminución del %DCOT al aumentar la concentración del colorante, debido a que la producción de radicales  $\bullet\text{OH}$  aunque aumenta por el reactivo Fenton, es menor a la carga orgánica presente en grandes cantidades de colorante, comportamiento que se observa de igual manera en la investigación realizado por Lei *et al.*, 2010.

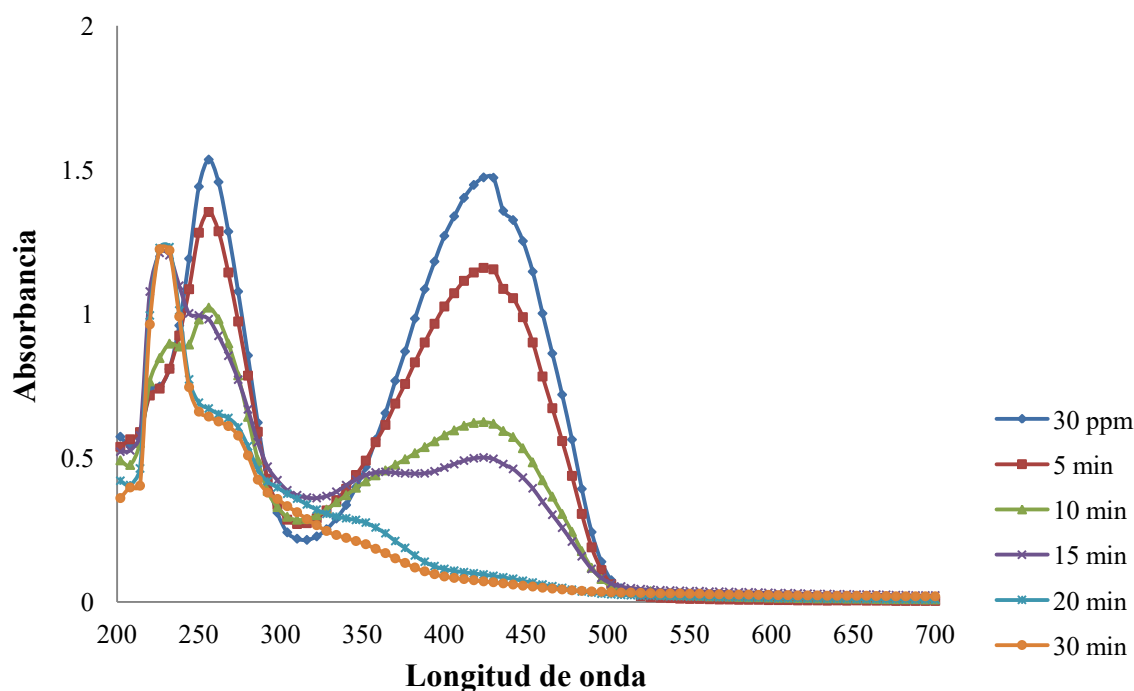


**Figura 3.18.** Cinética de degradación del COT mediante proceso EF, concentraciones 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales:  $\text{pH}=6$ , agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ , Conductividad= $1060 \mu\text{S}/\text{cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de  $0,3 \text{ mM Fe}^{2+}$  (concentración de hierro obtenido por ensayos preliminares).

### 3.2.3. Proceso Electro-foto-Fenton (EFF)

#### 3.2.3.1. Cinética de degradación de tartrazina

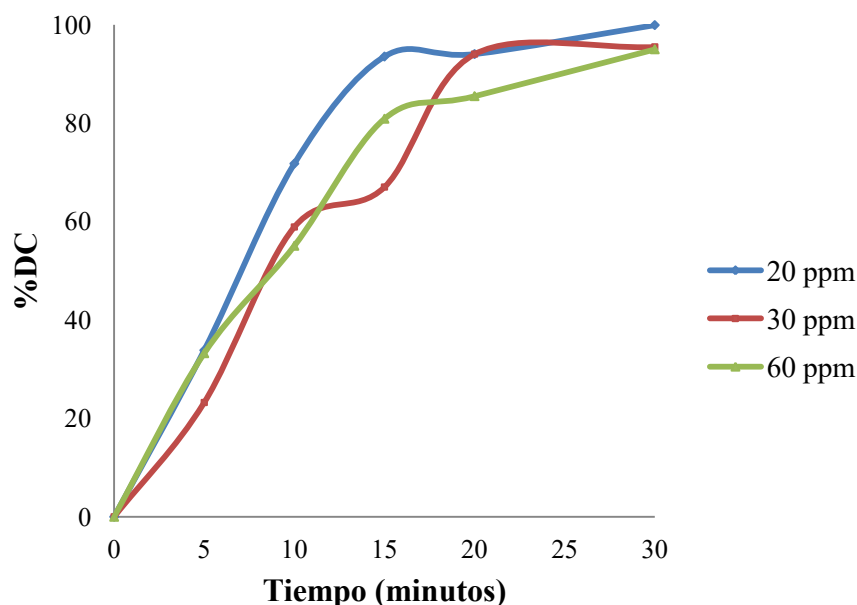
En la figura 3.19, se pueden apreciar los resultados de la degradación del colorante tartrazina mediante el proceso EFF, se observa que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, los picos registrados por el espectro de UV/Visible relacionados con el colorante (257 nm y 430 nm) van disminuyendo. Comparando esta figura, con la figura 3.13 (EF), se observa que ambos procesos presentan resultados similares en cuanto el %DC; este comportamiento se debe a que la reacción catalítica que enriquece el proceso de EFF interviene en la eliminación del color (Ruiz *et al.*, 2011).



**Figura 3.19.** Barridos espectrales de la degradación de tartrazina (30 ppm) mediante proceso EFF. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5$  mA/cm<sup>2</sup>, Conductividad=1060  $\mu$ S/cm, distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM Fe<sup>2+</sup>, Radiación UV= lámpara 365 nm.

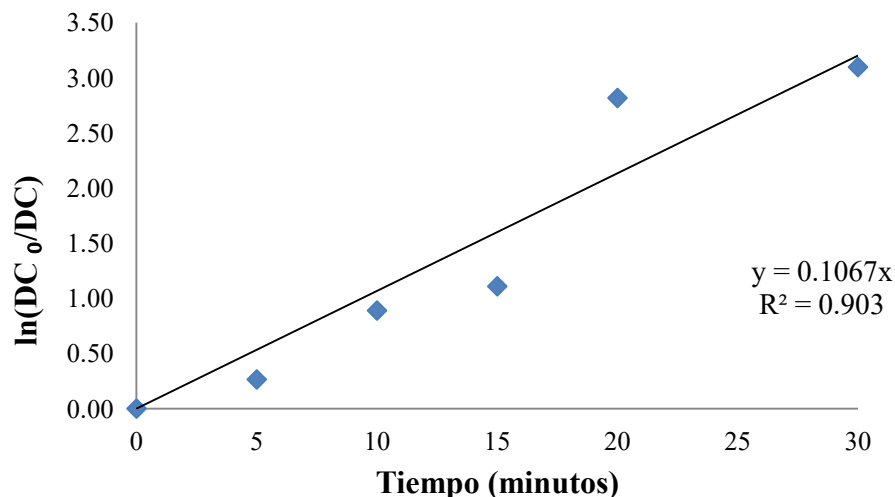
En la figura 3.20, se observa que el proceso de EFF presenta resultados de %DC similares, para las concentraciones de 20, 30 y 60 ppm de colorante; Esto se aprecia, por ejemplo, en el minuto 30 de tratamiento, que se obtienen %DC de 99% (20 ppm), 95% (30 ppm) y 94% (60 ppm). Teniendo en cuenta estos valores y comparándolos con los resultados del proceso EO, en la figura 3.8 (Concentración 20 ppm: 98%, concentración 30 ppm: 95% y concentración 60 ppm: 87%) y el proceso EF figura 3.14 (Concentración 20 ppm: 88%, concentración 30 ppm: 88% y concentración 60 ppm: 84 %), en el mismo tiempo de tratamiento, se concluye que el proceso de EFF presenta mejores resultados. Es importante igualmente, tener presente que los valores de %DC obtenidos por los tres procesos son

bastante positivos, esto debido a que los anillos aromáticos que marcan el color del colorante se oxidan principalmente por los radicales  $\bullet\text{OH}$  generados por el electrodo de BDD (Ruiz *et al.*, 2011).



**Figura 3.20.** Degradación de tartrazina mediante proceso EFF, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM  $\text{Fe}^{2+}$ , Radiación UV= lámpara 365 nm

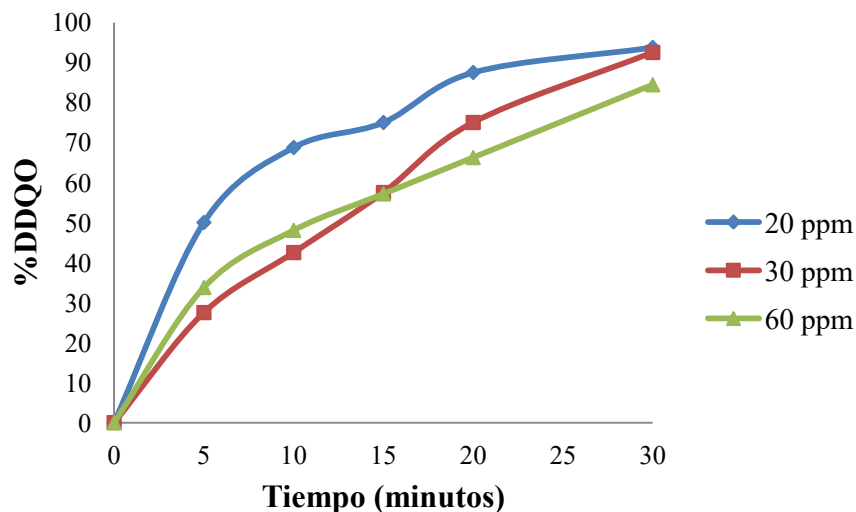
La figura 3.21 corresponde al modelo de primer orden de reacción (Fogler Scott, 2008), obtenido como el mejor, respecto al ajuste cinético ( $R^2=0,903$ ). Este modelo muestra la relación lineal entre la degradación de colorante y el tiempo de tratamiento (Oancea *et al.*, 2013).



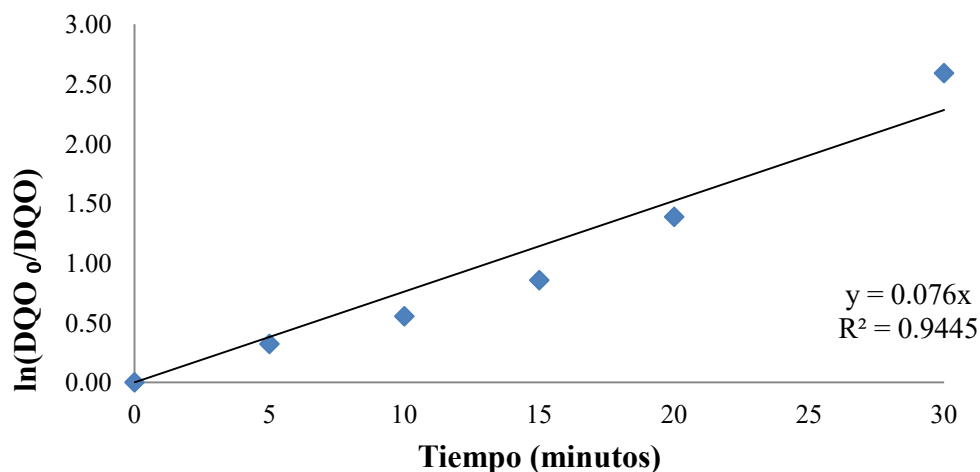
**Figura 3.21.** Ajuste cinético para la tartrazina, modelo primer orden, 30 ppm, proceso EFF. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM  $\text{Fe}^{2+}$ , Radiación UV= lámpara 365 nm.

### 3.2.3.2. Cinética de degradación de la DQO.

En la figura 3.22, se observa que el %DDQO incrementa con el aumento del tiempo de reacción. Adicionalmente si se compara con los resultados %DDQO, obtenidos en el proceso EO, figura 3.10 (Ci 20 ppm: 78%, Ci 30 ppm: 70 % y Ci 60 ppm: 49%) y el proceso EF, figura 3.16 (Ci 20 ppm: 96%, Ci 30 ppm: 80% y Ci 60 ppm: 58%) a los 30 min de tratamiento, el proceso de EFF es el que mejores resultados presenta (Ci 20 ppm: 93%, Ci 30 ppm: 92% y Ci 60 ppm: 84%). Estos resultados se atribuyen a que el proceso EFF posee un poder de oxidación más alto (Ruiz *et al.*, 2011), la presencia de la radiación UV, hace que la reacción electro-química del proceso se vea favorecida, por: (i) la fotodescomposición de  $\text{Fe}^{3+}$  y los ácidos carboxílicos generados; y (ii) la regeneración de  $\text{Fe}^{2+}$  desde la foto-rreducción del  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  (Flox *et al.*, 2006). Este comportamiento se observa en la investigación realizada por el grupo de Ruiz *et al.*, 2011.



**Figura 3.22.** Cinética de degradación de la DQO mediante proceso EFF, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM  $\text{Fe}^{2+}$ , Radiación UV= lámpara 365 nm.



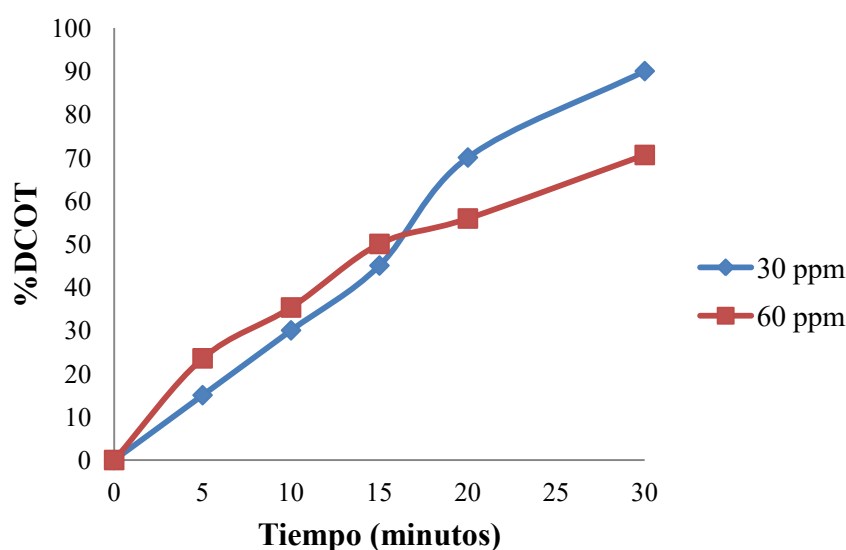
**Figura 3.23.** Ajuste cinético para la DQO, modelo primer orden, 30 ppm, proceso electro-foto-Fenton. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM  $\text{Fe}^{2+}$ , Radiación UV= lámpara 365 nm.

La figura 3.23 corresponde al modelo de primer orden de reacción (Fogler Scott, 2008), de la cinética de degradación del DQO vs el tiempo; este modelo se ajusta ( $R^2=0.9445$ ) de forma correcta.



### 3.2.3.3. Cinética de degradación del COT.

Los resultados observados en la figura 3.24, muestra el aumento de la degradación de la materia orgánica en función del tiempo del proceso. Comparando los valores registrados en la figura 3.12, correspondiente al proceso de EO (Ci 20 ppm: %, Ci 30 ppm: % y Ci 60 ppm: %) y la figura 3.18 correspondiente al proceso EF (Ci 20 ppm: %, Ci 30 ppm: % y Ci 60 ppm: %), se observa que el proceso de EFF es el que mejor resultados presenta (Ci 20 ppm: %, Ci 30 ppm: % y Ci 60 ppm: %). Este parámetro de estudio, es importante para evaluar la eficiencia del proceso dado que la oxidación de los compuestos orgánicos no siempre resultan en la mineralización completa (Costa *et al.*, 2009).



**Figura 3.24.** Cinética de degradación del COT mediante proceso EFF, concentraciones 20, 30 y 60 ppm. Condiciones experimentales: pH=6, agitación=340 rpm,  $i=5 \text{ mA/cm}^2$ , Conductividad=1060  $\mu\text{S/cm}$ , distancia entre electrodos= 4 mm, Adición de 0,3 mM  $\text{Fe}^{2+}$ , Radiación UV= lámpara 365 nm.

Teniendo en cuenta los procesos implementados en esta investigación, es importante observar que en general los resultados obtenidos son bastante positivos para la eliminación de color y degradación de materia orgánica de las muestras de agua tratadas; además, que las concentraciones iniciales de colorante procesado son mayores en comparación con otras investigaciones realizadas, como: la aplicación del proceso foto-Fenton en una muestra de colorante con concentración de 5,5 ppm en un tiempo de 2 horas, disminución de COT de 80% (Oancea *et al.*, 2013); la implementación del proceso de electrocoagulación para tratar una solución con concentración de 40 ppm obteniendo con resultado de DQO del 90% (Mordirshahla *et al.*, 2007), y el tratamiento de una muestra con concentración de 32 ppm por fotocatalisis heterogénea con  $\text{TiO}_2$ , con resultado de 93,53 %DDQO (Gupta *et al.*, 2011).

### 3.3. EFECTO SINÉRGICO

La evaluación del efecto sinérgico del proceso de EO con la adición de  $\text{Fe}^{2+}$  y radiación UV (proceso EFF), se realizó mediante la expresión 3.1: ( Na *et al.*, 2012; Madhavan *et al.*, 2010)

$$\text{Efecto sinérgico} = \frac{\text{Proceso a evaluar}}{\sum_{i=1}^n \text{Efecto individual de cada proceso}} \quad (3.1)$$

Reemplazando en la ecuación, por ejemplo, para el proceso EFF, se obtiene la siguiente expresión:

$$\text{Efecto sinérgico} = \frac{\text{EFF}}{\text{EO} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}} \quad (3.2)$$

En los ensayos realizados, la degradación del colorante con solo  $\text{Fe}^{+3}$  fue igual a cero, al igual que la radiación sola y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  solo. Reemplazando en la ecuación los valores obtenidos en el estudio cinético se tiene:

$$\text{Efecto sinérgico} = \frac{90(\text{EFF})}{60(\text{EO}) + 0(\text{Fe}^{2+}) + 0(\text{H}_2\text{O}_2) + 0(\text{UV})} \quad (3.3)$$

En la tabla 3.4, se muestran los resultados de la evaluación del efecto sinérgico de los procesos implementados en esta investigación. Estos resultados se obtienen a partir de los cálculos realizados en la ecuación 3.1 y valores obtenidos de la mineralización de la materia orgánica (COT).

**Tabla 3.4.** Efecto sinérgico entre los procesos EFF/EO y EF/EO.

Proceso	%DCOT	Efecto Sinérgico para el COT	
		EFF	EF
EO	60	1,5	1,25
EF	75	1,2	-
EFF	90		
$\text{Fe}^{2+}$	0		
$\text{H}_2\text{O}_2$	0		
UV	0		

Los valores registrados en la tabla 3.4, confirman que el proceso de EFF es superior en relación a la mineralización de la materia orgánica respecto a los procesos de EO y EF, en

un 50% y 20% respectivamente. También se observa en la tabla, que el proceso de EF es superior en cuanto la eliminación del COT en un 25% respecto al proceso de EO.

Es importante tener en cuenta que la ecuación para determinar el efecto sinérgico se puede aplicar para cualquiera de los otros parámetros evaluados: DC y DQO.

### 3.4. CONCLUSIONES

Basados en el análisis estadístico del diseño factorial fraccionado se concluye que los parámetros más significativos en el proceso EO fueron: concentración del colorante, densidad de corriente y pH de la solución; igualmente se concluye que parámetros como la agitación y la conductividad no son significativos por lo cual se fijan en valores de 340 rpm y 1060  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , respectivamente. Mediante el diseño estadístico Box-Behnken se determinaron las condiciones óptimas de operación de Ci: 30 ppm, i: 5 mA/cm<sup>2</sup> y pH 6; las cuales se usaron para realizar posteriormente los estudios cinéticos de los procesos de EO, EF y EFF.

A partir de los resultados obtenidos en relación a los altos porcentajes de %DC, %DDQO y %DCOT por parte de los procesos EO, EF y EFF se evidencia que estos son tratamientos favorables para la eliminación de colorantes azoicos presentes en el agua; adicional a las ventajas vistas en relación a los cortos tiempos de operación.

La determinación de que el proceso de EFF sea el más favorable de los tres tratamientos propuestos en el proyecto, se hizo comparando los resultados obtenidos de las cinéticas de los tres procesos y el estudio del efecto sinérgico, donde el proceso EFF presentó los mayores porcentajes de degradación, superando en 50% el proceso de EO y un 20% el proceso de EF, en cuanto a la mineralización de la materia orgánica. Igualmente, se tuvo en cuenta la naturaleza de la reacción del proceso, en la cual se regeneran los radicales  $\bullet\text{OH}$  por medio de la radiación UV, aumentando el potencial de degradación de la materia orgánica presente en el agua; es importante tener presente que por la foto-reducción que se produce en este proceso el medio de tratamiento es enriquecido por la constante presencia del ion  $\text{Fe}^{2+}$  y por la foto-descomposición de los ácidos carboxílicos.

### 3.5. BIBLIOGRAFÍA

- Costa, C., Montillab, F., Morallón, E., Olivia, P., (2009). Electrochemical oxidation of acid black 210 dye on the boron-doped diamond electrode in the presence of phosphate ions: Effect of current density, pH, and chloride ions *Electrochimica Acta*, 54, 7048–7055.
- Cruz, K., Torres, O., García, A., Guzmán, J.L., Reyes, L.H., Hernández, A., Peralta, J.M. (2010). Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by electro-Fenton process using BDD cathode. *Chemical Engineering Journal*. 160, 199–206.

- Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E., Vargas-Zavala, A., Abdelhedi, R. (2006). Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium. *Applied Catalysis B: Environmental*.67, 93-104.
- Fogler, S. (2008). *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*. Pearson Educación. México. ISBN 978-970-26-1198-1.
- Guinea E., Arias C., Cabot P.L., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Centellas F., Brillas E. (2008). Mineralization of salicylic acid in acidic aqueous medium by electrochemical advanced oxidation processes using platinum and boron-doped diamond as anode and cathodically generated hydrogen peroxide. *Water Research*. 42, 499-511.
- Gupta, V. K., Jain, R., Nayak, A., Agarwal, S., Shrivastava, M. (2011). Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. *Materials Science and Engineering*. 31, 1062-1067.
- Gutiérrez Pulido H., Vara Salazar R., Cano Carrasco A., Osorio Sánchez M. *Análisis y diseño de experimentos* (2008). McGraw-Hill. ISBN 9701065263.
- Lei H., Li H., Li Z., Li Z., Chena K., Zhanga X., Wangc H. (2010). Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode. *Process Safety and Environmental Protection*. 88, 431-438.
- Madhavan J., Grieser F., Ashokkumar M. (2010). Combined advanced oxidation processes for the synergistic degradation of ibuprofen in aqueous environments. *Journal of Hazardous Materials*. 178,202-208.
- Modirshahla, N., Behnajady, M., Kooshaiian, S (2007). Investigation of the effect of different electrode connections on the removal efficiency of Tartrazine from aqueous solutions by electrocoagulation. *Dyes and Pigments*. 74, 249–257.
- Moreira F., Garcia-Segura S., Vilara V., Boaventuraa R., Brillas E. (2013). Decolorization and mineralization of Sunset Yellow FCF azo dye by anodic oxidation, electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solarphotoelectro-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 142-143, 877-890.
- Na S., Ahn Y., Cui M., Khim J.(2012). Significant diethyl phthalate (DEP) degradation by combined advanced oxidation process in aqueous solution. *Journal of Environmental Management*. 101,104-110.
- Nidheesh P.V., Gandhimathi R. (2012).Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview. *Desalination*. 299, 1-15.
- Oancea, P., Meltzer, V. ( 2013). Photo-Fenton process for the degradation of Tartrazine (E102) in aqueous medium. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.

- Rajeshwar K., Ibanez J. Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement (1997). Academic Press. California, Estados Unidos de América. ISBN 0-12-576260-7.
- Ramírez C., Saldaña A., Hernández B., Acero R., Guerra R., Garcia-Segura S., Brillas E., Peralta-Hernández J. (2012).Electrochemical oxidation of methyl orange azo dye at pilot flow plant using bdd technology. Journal of Industrial and Engineering Chemistry.19, 571-579.
- Ruiz, J., Arias, C., Brillas, E., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J.M. (2011). Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode. Chemosphere. 82, 495–501.
- Ruiz, J., Hernández-Ramírez, A., Peralta-Hernández, J., Arias, C., Brillas, E. (2011). Application of solar photoelectro-Fenton technology to azo dyes mineralization: Effect of current density, Fe<sup>2+</sup> and dye concentrations. Chemical Engineering Journal.171, 385-392.
- Sengi, A., Ozacar, M. (2009). The decolorization of C.I. Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes. Journal of Hazardous Materials. 161, 1369–1376.
- Song S., Fana J., Hea Z., Zhana L., Liua Z., Chena J., Xub X. (2010). Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO<sub>2</sub>–Sb/PbO<sub>2</sub> electrodes. Electrochimica Acta. 55, 3606-3613.
- Yusuf, Y., Reza, S. (2012). Anodic oxidation of Reactive Black 5 dye using boron doped diamond anodes in a bipolar trickle tower reactor. Separation and Purification Technology. 85,130–136.

## 4. DISEÑO CONCEPTUAL

### 4.1. DISEÑO CONCEPTUAL DEL PROCESO ELECTRO-FOTO-FENTON A ESCALA INDUSTRIAL

#### RESUMEN

En este capítulo, se presenta el diseño conceptual, teniendo en cuenta las condiciones óptimas de operación determinadas del proceso EFF; tratamiento que presentó mejores resultados en comparación a los procesos EO y EF, según lo analizado en el capítulo 3. El diseño conceptual se efectuó empleando los siguientes pasos: elaboración del PDS (Process Design Specification); descripción del proceso; ejecución del diagrama de entradas y salidas; realización del diagrama de bloques; construcción del diagrama de flujo de procesos y elaboración del análisis financiero del proyecto. Estas pautas dan una visión global del funcionamiento del proceso a gran escala con la especificación de los equipos involucrados, proporciona los costos relacionados no solo con la construcción de la planta sino también con el funcionamiento de la misma, para así determinar su viabilidad económica.

#### 4.1.1. PROCESS DESIGN SPECIFICATION (PDS)

El PDS es un documento de ingeniería que establece el marco conceptual del proyecto, que tiene carácter restrictivo. Esta herramienta supone una maduración de la idea, de manera que se pueda convertir en una alternativa loable (Turton *et al.*, 2009). Los aspectos del PDS de la planta de tratamiento EFF muestran a continuación:

- Condiciones del vertimiento de agua: En la tabla 4.1 y 4.2 están las especificaciones del vertimiento de agua, y la caracterización de la misma.

**Tabla 4.1.** Especificaciones del producto.

ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO	
Nombre Comercial	Agua de vertimiento
Nomenclatura y fórmula química	óxido de hidrogeno (H <sub>2</sub> O)

**Tabla 4.2.** Caracterización del vertimiento de agua al finalizar el tratamiento.

PROPIEDAD	VALOR
Color	Transparente
DQO (mg/L)	3
COT (mg/L)	2
pH	3

- Características-ubicación de la planta de tratamiento: los detalles de la ubicación de la planta de tratamiento de aguas se encuentran especificados en la tabla 4.3.

**Tabla 4.3.** Ubicación geográfica de la planta de tratamiento.

<b>Ubicación geodésica de la planta</b>	Ubicación geodésica de la planta: Medellín, Antioquia, Colombia
<b>Altitud</b>	1538 metros sobre el nivel del mar
<b>Latitud norte Punto extremo</b>	Punta Arboletes (8° 55' 00")
<b>Latitud sur Punto extremo</b>	Cerro de Caramanta (5° 25' 30")
<b>Longitud este (Con respecto al Meridiano de Bogotá)</b>	Frente a Barrancabermeja (0° 11' 30")

- Condiciones Climáticas: el área cuenta con tiempos secos durante Junio y Septiembre a pesar de ser temporada de lluvia; los meses con mayor precipitación son Mayo y Octubre. Las temperaturas del área van desde 32°C hasta 8 °C, dependiendo del mes del año.
- Capacidad de la planta: La planta tendrá una capacidad promedio 96 m<sup>3</sup>/día, y operará durante los 365 días del año. La operación será tipo batch, con turnos de 8 horas/día.
- Servicios industriales disponibles:
  - Energía eléctrica: Para el funcionamiento de los equipos, reactor, bomba, lámparas, etc., se obtiene la energía eléctrica de las Empresas Públicas de Medellín (EPM).
- Condiciones económicas y financieras del entorno:
  - Características de la mano de obra: las personas que laborarán en la planta serán tres operarios y un tecnólogo, como se muestra en el numeral 4.2.1.3.2. Estos estarán encargados de operar el sistema de tratamiento.
- Legislación ambiental aplicable. (Ministerio de Medio Ambiente y Desarrollo Sostenible)
  - Ley 55 de 1993: Mediante la cual se aprueba el "Convenio número 170 y la Recomendación número 177 sobre la Seguridad en la Utilización de los Productos Químicos en el Trabajo", adoptados por la 77a. Reunión de la Conferencia General de la OIT, Ginebra, 1990

- Ley 430 de 1998: Por la cual se dictan normas prohibitivas en materia ambiental, referentes a los desechos peligrosos y se dictan otras disposiciones.
  - Resolución 1402: Por el cual se desarrolla parcialmente el decreto 4741, en materia de residuos o desechos peligrosos
  - Decreto 2811 de 1974: Por el cual se dicta el Código Nacional de Recursos Naturales Renovables y de Protección al Medio Ambiente
  - Ley 9 de 1979: Por la cual se dictan medidas sanitarias
  - Decreto 1140 del 2003: Por el cual se modifica parcialmente el Decreto 1713 en relación con el tema de las unidades de almacenamiento.
  - Ley 373 de 1997: Por la cual se establece el programa para el uso eficiente y ahorro del agua.
  - Resolución 1594 de 1984: Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9 de 1979, así como el Capítulo II del Título VI -Parte III- Libro II y el Título III de la Parte III -Libro I- del Decreto - Ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos.
  - Ley 23 de 1973: Por la cual se conceden facultades extraordinarias al Presidente de la república para expedir el Código de Recursos Naturales y de Protección al Medio Ambiente y se dictan otras disposiciones.
  - Decreto 3930 del 2010: Por el cual se reglamenta parcialmente el Título I de la Ley 9ª de 1979, así como el Capítulo II del Título VI -Parte III- Libro II del Decreto-ley 2811 de 1974 en cuanto a usos del agua y residuos líquidos y se dictan otras disposiciones.
- Las normas aplicables para el diseño, desarrollo y ejecución del proceso de tratamiento del agua residual son:
    - ANSI (American National Standards Institute); entre estos estándares se tienen los siguientes como ejemplo:
      - ANSI/NFPA 70E: Requisitos de seguridad eléctrica para empleados en su lugar de trabajo.
      - ANSI/NFPA 79: Estándar eléctrico para maquinaria industrial.
    - OSHA (Occupational safety and health administration)
    - ASME (American Society Of Mechanical Engineers)
    - TEMA (Tubular Exchangers Manufacturerers Association)
    - ISO (International Standard Organization); entre estos estándares se tendrían en cuenta las siguientes normas:
      - ISO 9001 Sistemas de Calidad: Modelo para Aseguramiento de Calidad en Diseño, Desarrollo, Producción, Instalación y Servicio; Segunda Edición; (CEN EN ISO 9001: 1994) (PNS 1001: 1994) (CAN/CSA-ISO 9001-94).
      - ISO-10012: Sistema de Confirmación Metrológica para Equipo de Medición.
      - ISO 10628:97: Elaboración de diagramas de proceso.



- NTC (Norma Técnica Colombiana); entre estas normas se pueden tener en cuenta las siguientes como ejemplo:
  - NTC 4435: aplica a la preparación de las hojas de seguridad de materiales para sustancias químicas y materiales usados en condiciones ocupacionales industriales.
  - NTC-ISO 14001: sistemas de gestión ambiental. Requisitos con orientación para su uso.
- ISA (Instrumental Society of America); entre estos estándares se podrían utilizar los siguientes, por ejemplo:
  - ISA RP60.8 Guía eléctrica para centros de control
  - ISA S5.1 Símbolos e Identificación de los Instrumentos ANSI/ISA-1984
  - ISA S75.01 Ecuaciones de Flujo para el dimensionamiento de Válvulas de Control
  - ISA-S5.5. Símbolos gráficos para imágenes proceso.

#### 4.1.2. Diagrama de entradas y salidas

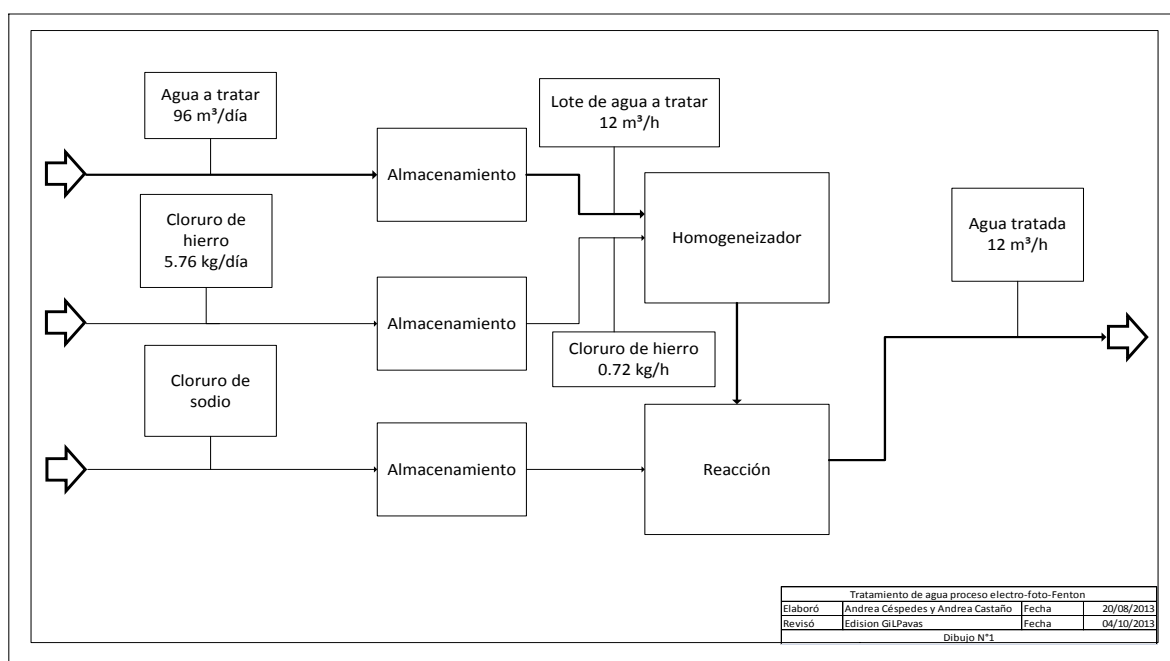
El diagrama de entradas y salidas, proporciona una visión general del proceso. Se comienza definiendo los puntos de partida, corrientes del proceso que entran al recuadro del centro del diagrama, representados por flechas; en el centro se especifica el sistema que produce el cambio o la transformación de las corrientes del proceso. Al final del diagrama, representado por las flechas que salen del recuadro, se encuentran las corrientes de salida del proceso, que corresponden al producto final obtenido (ver figura 4.1). Esta relación entre las corrientes de entrada y salida es importante tenerla presente para entender el sistema general del proceso (Turton *et al.*, 2009)



**Figura 4.1.** Diagrama de entradas y salidas del proceso EFF.

### 4.1.3. Diagrama de bloques (BFD)

El diagrama de bloques es útil para explicar las operaciones realizadas en la planta. Este diagrama cuenta con una serie de bloques, que representan las funciones del proceso, que constan de uno o varios equipos. Se debe tener en presente que, el diagrama de bloques no es un diagrama muy complejo, ni describe a cabalidad todos los detalles del proceso, es importante, debido a que proporciona la información más relevante del sistema, además de que simplifica los balances de materia y energía (Turton *et al.*, 2009). En la figura 4.2 se observa el diagrama de bloques del proceso EFF a escala industrial. (norma ISO 10628:97).



**Figura 4.2.** Diagrama de bloques del proceso EFF a escala industrial.

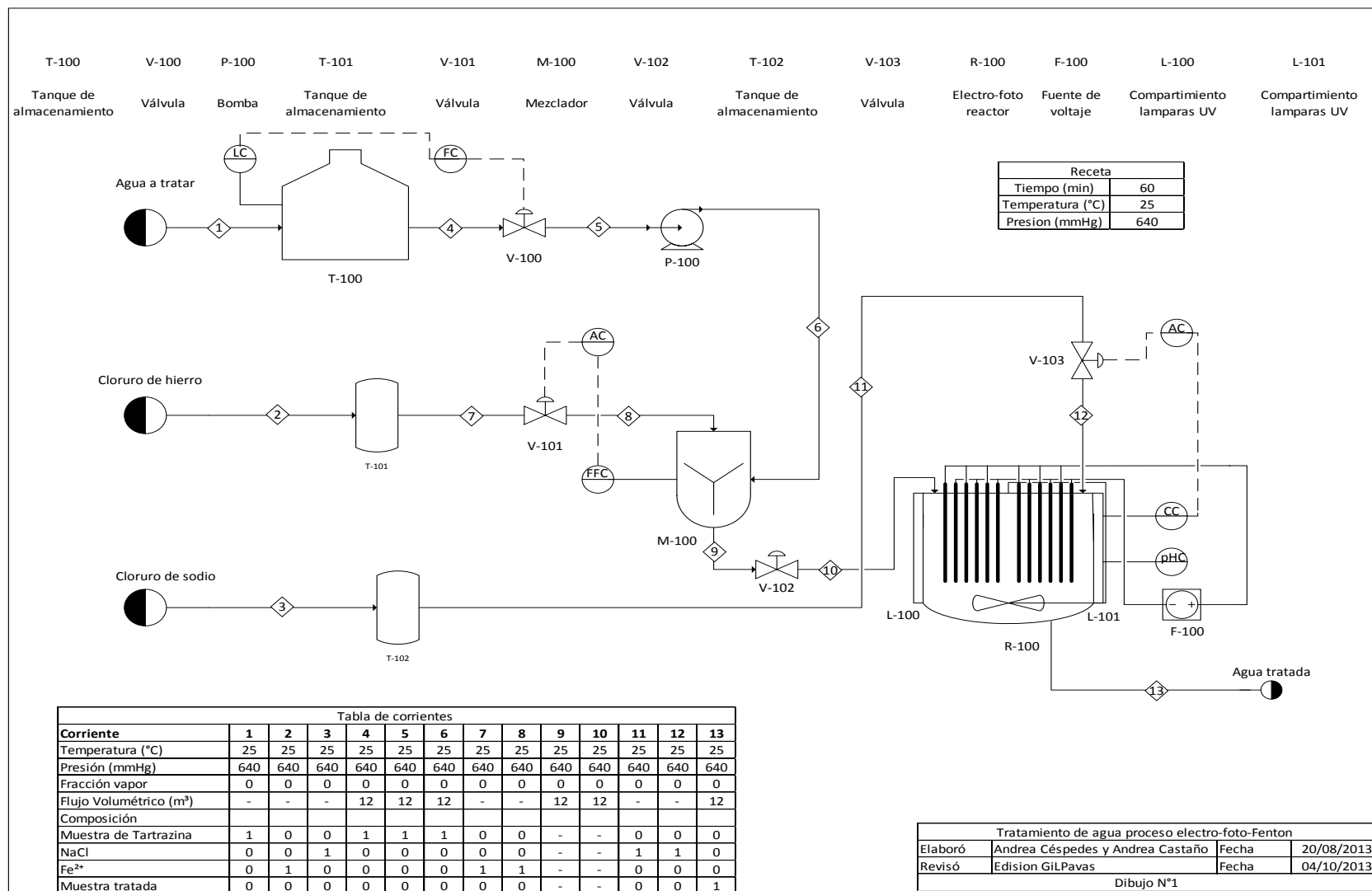
### 4.1.4. Descripción del proceso

El tiempo total de operación del proceso EFF observado en la Figura 4.3; por día, es de 8 horas (horario nocturno), este proceso se realiza tipo batch, donde cada lote tarda 1 hora en llevarse a cabo, comprendiendo 30 min del tratamiento del agua contaminada, y 30 min restantes en las labores de limpieza. La cantidad de agua procesada por día en la planta es de 96 m<sup>3</sup>; el agua contaminada es almacenada en el tanque T-100, hasta el inicio de su tratamiento. El proceso EFF comienza con la alimentación de 12 m<sup>3</sup> de agua a tratar, por medio de V-100 al equipo M-100, donde es mezclado con Fe<sup>2+</sup>; M-100 cuenta con un control de concentración para la verificación de la relación de los componentes. La adición de Fe<sup>2+</sup> en disolución, es de 0,00125 m<sup>3</sup> por batch, y se hace mediante los lazos de control entre la válvula V-101 y el equipo T-101. Homogenizada la mezcla, se transporta al reactor,

donde se comprueba la conductividad, con el fin de verificar las condiciones iniciales; a partir de esto, si la conductividad no es la deseada, se transmite una señal a V-103, la cual da paso a la adición necesaria de NaCl, el cual es almacenado en T-102. Una vez las condiciones deseadas se han confirmado, se da inicio al tratamiento de EFF. El proceso de EFF se debe alimentar con 12 V para el funcionamiento de los seis electrodos de BDD (ánodo) y seis electrodos de titanio (cátodo) que conforman R-100. Las lámparas de 365 nm se encienden y se inicia la agitación (1,5 rpm) en el interior del equipo, la cual será constante durante todo el proceso. Luego de 30 min de operación, el agua sale de R-100 y puede ser vertida al río Medellín o de acuerdo a sus características, se reincorpora al proceso productivo, cumpliendo con los parámetros establecidos por la legislación ambiental colombiana.

#### **4.1.5. Diagrama de Flujo de Proceso (PFD)**

El diagrama de flujo de proceso (PFD) se caracteriza por tener mayor detalle que el diagrama BFD y especifica con precisión en que consiste el proceso. En el diagrama se identifican los equipos y las corrientes de flujo, a cada uno se le asigna un número, con el fin de precisar las condiciones de operación. Adicional a esto, muestra los lazos de control básicos, que ilustra la estrategia de control utilizados para operar el proceso bajo condiciones normales (Turton *et al.*, 2009). En la figura 4.3, se muestra PFD con cada uno de los equipos y elementos empleados; en la tabla 4.4 se especifican los equipos de la planta de tratamiento EFF. (Norma ISO 10628:97 e ISA-S5).



**Figura 4.3.** Diagrama de flujo del proceso EFF a escala industrial.

**Tabla 4.4.** Lista de especificación de equipos (planta de tratamiento Proceso EFF).

<b>Electro-foto-reactor</b>	<b>R-100</b>
Material	ss
Diámetro (m)	2
Largo (m)	4.2
Volumen (m <sup>3</sup> )	15
Configuración eléctrica	Monopolar

<b>Bomba</b>	<b>P-100</b>
Material	ss
Cabeza (m)	10
Tipo	Centrifuga
Potencia (kw)	0.7457
Eficiencia (%)	45

<b>Tanque de almacenamiento</b>	<b>T-100</b>
Material	ss
Diámetro (m)	6
Largo (m)	4
Volumen (m <sup>3</sup> )	110

<b>Tanque de almacenamiento</b>	<b>T-101</b>
Material	ss
Diámetro (m)	2
Largo (m)	3.5
Volumen (m <sup>3</sup> )	10

<b>Tanque de almacenamiento</b>	<b>T-102</b>
Material	ss
Diámetro (m)	2
Largo (m)	3.5
Volumen (m <sup>3</sup> )	10

<b>Mezclador</b>	<b>M-100</b>
Material	ss
Tipo	Tornillo
Volumen (m <sup>3</sup> )	13

<b>Electrodos de diamante dopado con boro</b>	
Largo (m)	2
Ancho (m)	0.7
Espesor (m)	0.005
Cantidad	6

<b>Electrodos de titanio</b>	
Largo (m)	2
Ancho (m)	0.7
Espesor (m)	0.005
Cantidad	6

<b>Lámparas de 365 nm</b>	<b>L-100</b>
Largo (m)	2
Diámetro (mm)	38
Potencia (w)	100
Cantidad	4

<b>Lámparas de 365 nm</b>	<b>L-101</b>
Largo (m)	2
Diámetro (mm)	38
Potencia (w)	100
Cantidad	4

<b>Tubos para las lámparas</b>	
Material	Borosilicato
Largo (m)	2
Diámetro (mm)	40
Cantidad	8

<b>Fuente de voltaje</b>	<b>F-100</b>
Densidad de corriente (mA/cm <sup>2</sup> )	5
Amperaje (A)	845
Voltaje (V)	12

## 4.2. REACTOR A ESCALA INDUSTRIAL

Para el planteamiento del proceso EFF a escala industrial se toma como base la misma configuración del reactor usado en el laboratorio. El reactor escalado industrialmente opera tipo batch, tiene capacidad de procesamiento de 12 m<sup>3</sup> de agua por lote, con un tiempo de operación de 30 min, la configuración geométrica es cilíndrica y construido en acero inoxidable (SS); adicional cuenta con compartimientos de borosilicato para la protección de las lámparas de 365 nm que se ubican en el interior del equipo.

El escalamiento del reactor y los demás elementos, electrodos, lámparas y agitador, se llevó a cabo por medio de los siguientes cálculos:

- El cálculo del dimensionamiento del reactor se hizo a partir de:

$$V = \frac{\pi D^2 L}{4} \quad (4.1)$$

Donde V es igual a 12 m<sup>3</sup>, más el 25% de margen de seguridad lo que da un volumen total de 15 m<sup>3</sup>. Se fija el diámetro (D) en 2 m, y despejando de la ecuación 4.1 L, longitud del reactor es igual a 4.8 m.

- El cálculo del área de los electrodos se consigue a partir de la relación:

$$\frac{V_1}{A_1} = \frac{V_2}{A_2} \quad (4.2)$$

Esta relación es empleada por los grupos de investigación de Urtiaga *et al.*, 2009 y Lin *et al.*, 2005, utilizando procesos electroquímicos para el tratamiento de aguas, en el que hacen el dimensionamiento de la planta piloto a partir de investigaciones efectuadas a escala laboratorio. Por lo tanto, el valor de V<sub>1</sub>/A<sub>1</sub> es igual a 0.71. Teniendo en cuenta este valor, la ecuación 4.2 y que V<sub>2</sub> es igual a 12 m<sup>3</sup>, se calcula A<sub>2</sub> y da igual a 16,9 m<sup>2</sup>.

A<sub>2</sub> es el área total del electrodo necesario para el proceso, este electrodo se configurara fijando un alto de 2 m y ancho de 0.7 m para facilitar su configuración dentro del reactor. Teniendo en cuenta esto, se calcula el número de electrodos que requiere el reactor por medio de la ecuación 4.3 y 4.4.

$$A_2 = \text{Alto (m)} * \text{Ancho (m)} * \text{Numero de caras} = (\text{Nueva área sumergida}) \quad (4.3)$$

$$A_2 = 2 \text{ m} * 0.7 \text{ m} * 2 = 2.8 \text{ m}^2$$

$$\text{Número total electrodos} = \frac{A_2}{A_2'} = \frac{16.9 \text{ m}^2}{2.8 \text{ m}^2} = 6 \quad (4.4)$$

De la ecuación 4.4, se obtiene que el reactor requiere 6 electrodos de BDD y 6 electrodos de titanio. El espesor de cada uno de estos electrodos será de 0.005 m.

- El proceso a escala laboratorio se realizó a una agitación constante de 340 rpm; la agitación para el tratamiento a escala industrial es igual a (Green y Perry, 1997):

$$Re = \frac{Da^2 N \rho}{\mu} \quad (4.5)$$

$$Re = \frac{(0.02 \text{ m})^2 (5.6 \text{ rps}) 1001 \text{ kg/m}^3}{0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}} = 2242,24$$

Con el número de Re obtenido a escala laboratorio, aplico la ecuación 4.6 con el fin de obtener las rpm a usar a escala industrial (Green y Perry, 1997):

$$N = \frac{224.22 * 0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}}{(0.3 \text{ m})^2 (1001 \text{ kg/m}^3)} = 1.5 \text{ rpm} \quad (4.6)$$

- Para determinar el consumo de energía eléctrica (Potencia) necesaria para el funcionamiento de los electrodos del reactor a escala industrial, se tendrá en cuenta las ecuaciones 4.7 y 4.8 (Goodridge y Scott, 1995).

$$A' = A_{2'} * i \quad (4.7)$$

$$A' = 169000 * 0,005 = 845 \text{ A}$$

*Dónde:*

$A'$ : amperaje por electrodo (A)  
 $A_{2'}$ : área sumergida, ánodo ( $\text{cm}^2$ )  
 $i$ : Densidad de corriente ( $\text{A/cm}^2$ )

Teniendo el amperaje necesario de un electrodo a escala industrial, este valor se multiplica por los 6 ánodos que se necesitan en el reactor y se obtiene A' total de 845 A.

Para el cálculo de la resistencia se utiliza la siguiente ecuación:

$$R = \phi \frac{L'}{A_{2'}} = 0,01 * \frac{2}{1,4} = 0,014 \Omega \quad (4.8)$$

*Dónde:*

R: Resistencia ( $\Omega$ )  
 $\phi$ : Resistividad propia del material del electrodo ( $\Omega\text{cm}$ ) (Panizza y Cerisola, 2005)  
 $L'$ : Longitud del electrodo (m)  
 $A_{2'}$ : Área sumergida del electrodo ( $\text{m}^2$ )

Teniendo los valores de R y A', se multiplican entre ellos y se halla el voltaje necesario para el funcionamiento de los electrodos a escala industrial. Valor igual a 12 V. Los valores

calculados sobre amperaje y voltaje se compararon con la investigación de Anglada *et al.*, 2010 y los valores de escalamiento concuerdan razonablemente.

La potencia requerida por los electrodos se calcula multiplicando el amperaje y el voltaje, dando según los anteriores valores 10,14 kwh.

#### 4.2.1. Análisis económico del proyecto a escala industrial.

El análisis económico del proceso EFF a escala industrial se hace a una proyección de 20 años, incluye el costo de las materias primas, costo de los equipos, servicios y mano de obra, valores que proporcionan el precio total del montaje de la planta de tratamiento y su operación.

##### 4.2.1.1. Costos del proyecto

En la tabla 4.4 están especificados los equipos utilizados en el montaje de la planta de tratamiento. Los valores de inversión (en dólares), se muestran en la tabla 4.5. Los precios corresponden a las dimensiones (tamaño) de los equipos mencionados anteriormente.

**Tabla 4.5.** Costos de equipos planta de tratamiento.

EQUIPO	COSTO (USD)
R-100	\$ 79,403.53
P-100	\$ 4,584.89
T-100	\$ 772,639.34
T-101	\$ 120,433.11
T-102	\$ 120,433.11
M-100	\$ 2,500.00
Electrodos (BDD)	\$ 25,654.20
Electrodos (Titanio)	\$ 1,892.94
Lámparas 365 nm	\$ 1,244.35
Fuente de voltaje	\$ 800.00

Es importante tener en cuenta que los equipos adquiridos hoy se deprecian en el transcurso de los años. El valor de depreciación de los equipos que se registra en la tabla 4.6, en donde se reporta la devaluación al cabo de 20 años. Estos valores se obtuvieron por medio de la ecuación 4.9 (Turton *et al.*, 2009).

$$\text{Depreciación} = \frac{\text{Costo} - \text{valor de desecho}}{\text{años de vida útil}} \quad (4.9)$$



**Tabla 4.6.** Depreciación de los equipos de la planta de tratamiento EFF a 20 años.

EQUIPO	COSTO (USD)
R-100	\$ 3,970.18
P-100	\$ 229.24
T-100	\$ 38,631.97
T-101	\$ 6,021.66
T-102	\$ 6,021.66
M-100	\$ 125.00
Electrodos (BDD)	\$ 1,282.71
Electrodos (Titanio)	\$ 94.65
Lámparas 365 nm	\$ 62.22
Fuente de voltaje	\$ 40.00

#### 4.2.1.2 Costos de operación

Los costos de operación comprenden el costo de la mano de obra, necesaria para la operación de la planta, el consumo de los servicios, costo de insumos y costos indirectos. El cálculo de estos costos se presenta a continuación:

##### 4.2.1.3.1. Costo de insumos

Los insumos usados en la planta de tratamiento son:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{NaCl}$ . En la tabla 4.7 están los costos de estas materias primas según las cantidades totales consumidas por año.

**Tabla 4.7.** Costo en dólares al año, consumo materias primas planta de tratamiento.

REACTIVO	COSTO (USD/año)
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	\$ 309.05
$\text{NaCl}$	\$ 858.48

\*(Alibaba, 2013)

##### 4.2.1.3.2. Costo de mano de obra

Para los costos de mano de obra se tienen en cuenta que los operarios trabajan 50 semanas al año, en turnos de 8 horas al día; los cuales, se llevarán a cabo en horario nocturno. Para el cálculo del número de operarios requeridos, como los costos que estos implican, se utilizarán las ecuaciones planteadas en Turton *et al.*, 2009.

Los cálculos empiezan con el uso de la ecuación 4.10.

$$N_{OL} = (6,29 + 0,23N_{np})^{0,5} \quad (4,10)$$

$$N_{OL} = (6,29 + 0,23(1))^{0,5} = 2,55$$

$N_{np}$ : cantidad de equipos utilizados en el proceso (incluye únicamente compresores, torres, reactores, calentadores e intercambiadores).

La cantidad de turnos por año para tener en funcionamiento la planta se calculó mediante la ec. 4.11 y la cantidad de turnos por operario al año se calculó mediante la ec. (4.12).

$$\left(1 \frac{\text{turno}}{\text{día}}\right) * \left(365 \frac{\text{días}}{\text{año}}\right) = 365 \frac{\text{turnos}}{\text{año}} \quad (4.11)$$

$$\left(6 \frac{\text{día}}{\text{semana}}\right) * \left(1 \frac{\text{turno}}{\text{día}}\right) * \left(50 \frac{\text{semanas}}{\text{año}}\right) = 300 \frac{\text{turnos}}{\text{año-operario}} \quad (4.12)$$

El cálculo de número de operarios se hace con las ecuaciones 4.13 y 4.14.

$$Factor = \frac{365 \text{ turnos/a o}}{300 \text{ turnos/(a o-operario)}} = 1,216 \quad (4.13)$$

$$N_{OL}(Factor) = 3,1008 \approx 4 \quad (4.14)$$

El número de operarios requeridos en la planta para que funcione los 365 días del año en horario nocturno son cuatro; el costo a pagar por cada una de estas personas mensualmente se registra en la tabla 4.8.

**Tabla 4.8.** Detalle salario por operario.

DETALLE SALARIO OPERARIO	PRECIO (COP)
Salario mínimo	\$ 589.500,00
Recargo jornada nocturna	\$ 206.325,00
Auxilio de transporte	\$ 700.500,00

\*Cifras vigentes por el año 2013 (MinTrabajo República de Colombia).

En total por las cuatro personas se estaría pagando 5.985.300 COP/mes (cada uno 1.496.325 COP/mes).

#### 4.2.1.3.3. Costos indirectos

Los costos indirectos para el montaje de la planta EFF están relacionados con el consumo de energía eléctrica de los equipos. Estos equipos son: P-100, R-100 y las lámparas de 365

nm. Los costos de consumo se calculan según las ecuaciones 4.15 y 4.16 (Turton *et al.*, 2009), que se presentan a continuación:

$$Cn = P * h * d \quad (4.15)$$

*Dónde:*

*Cn: consumo de electricidad*

*P: potencia (Kw)*

*h: horas de trabajo por día*

*d: días de trabajo al año*

- Consumo electricidad P-100:

$$Cn = 0,7457 * 8 * 365 = 2177,44 \text{ kwh/a o}$$

- Consumo electricidad R-100

$$Cn = 10,14 * 8 * 365 = 29608,8 \text{ kwh/a o}$$

- Electricidad consumida por las lámparas de 365 nm:

$$Cn = 0,8 * 8 * 365 = 2336 \text{ kwh/a o}$$

Para el cálculo del costo total de la energía se usa la ecuación 4.16.

$$Ct = a * Cn \quad (4.16)$$

*Dónde:*

*Ct: Costo total electricidad (COP/año)*

*a: Costo electricidad (COP/kwh)*

$$Ct = (457,82 * 2177,44) + (457,82 * 29608,8) + (457,82 * 2336) = 15621845,75 \text{ COP/año}$$

En total se obtiene que el costo de energía eléctrica consumida por la planta de tratamiento por año, es igual a 15621845,75 COP.

#### 4.2.1.3.4. Costos Totales

Para el cálculo de los costos totales se utilizara la ecuación (4.17) y los valores hallados anteriormente (Turton *et al.*, 2009). El costo total corresponde a la inversión realizada en un año.

$$COMd = (0,18*FCI) + (2,73*COL) + 1,23*(CUT + CRM) \quad (4.17)$$

$$COMd = (0,18*1333144,19) + (2,73*21445,9) + 1,23*(8056,65 + 1167,53) = 309864,42 \text{ USD}$$

*Dónde:*

*COMd: Costo total de manufactura sin depreciación.*

*FCI: Costo de los equipos.*

*COL: Costo mano de obra.*

*CUT: Costo de los servicios.*

*CRM: Costo de las materias primas.*

*\*Los valores de los costos expresados en la ecuación 4.17 están en USD.*

#### 4.2.2. Ingresos

Los ingresos considerados en la planta de tratamiento, son los ahorros obtenidos por las tasas retributivas apoyadas por los decretos 1594 de 1984 y 3930 de 2010. El cálculo del ahorro de la tasa retributiva se hace con la ecuación 4.18.

$$TR = Cm * Tm * Fr \quad (4.18)$$

$$TR = 100000 \frac{L}{d \ a} * 0,0185 \frac{g}{L} * 0,11629 \frac{COP}{g} * 1,5 = 26165,25 \text{ COP/d a}$$

*Dónde:*

*TR: tasa retributiva de DBO<sub>5</sub>.*

*Cm: carga másica expresada en kg/día.*

*Tm: tasa por kg de DBO<sub>5</sub> (Área Metropolitana, Valle de Aburra; 2013).*

*Fr: factor regional.*

En total por año se obtiene un ahorro por la tasa retributiva de 117787,2338 COP.

Teniendo en cuenta que se tienen todos los valores relacionados con los costos de inversión e ingresos, se realiza un análisis económico del proyecto; este análisis se hizo partiendo que el costo del terreno es de 51573 USD, además que al cabo de 2 años se inicia con la operación de la planta. Los resultados de este análisis se observan en la tabla 4.9 (Turton *et al.*, 2009).

**Tabla 4.9.** Flujo de caja para el Proceso EFF. (Todos los valores están en USD).

<b>Flujo de caja</b>	<b>Flujo de caja Acumulado</b>	<b>Flujo de caja descontado</b>	<b>Flujo de caja acumulado descontado</b>
-51572,98	-51572,98	-51572,98	-51572,98
-663567,19	-715140,17	-631968,75	-683541,73
-928994,07	-1644134,23	-842625	-1526166,73
-45833,38	-1689967,61	-39592,59	-1565759,33
-84541,46	-1774509,07	-69552,47	-1635311,8
-107766,31	-1882275,39	-84437,73	-1719749,53
-123249,55	-2005524,94	-91970,71	-1811720,24
-134309	-2139833,94	-95450,9	-1907171,14
-142603,59	-2282437,53	-96519,72	-2003690,86
-149054,94	-2431492,47	-96082,14	-2099773,01
-154216,02	-2585708,49	-94675,26	-2194448,26
-158438,72	-2744147,21	-92635,84	-2287084,1
-161957,64	-2906104,84	-90184,07	-2377268,17
-164935,18	-3071040,03	-87468,65	-2464736,82
-167487,36	-3238527,39	-84592,5	-2549329,32
-169699,25	-3408226,64	-81628,24	-2630957,56
-171634,66	-3579861,3	-78627,81	-2709585,37
-173342,37	-3753203,66	-75628,7	-2785214,07
-174860,33	-3928064	-72658,08	-2857872,15
-176218,51	-4104282,5	-69735,65	-2927607,8
139558,98	-3964723,52	52598,31	-2875009,49

Según los cálculos realizados sobre los costos, se tiene que el valor de tratamiento de 1 m<sup>3</sup> de agua por el proceso de EFF cuesta 2,49 USD; el valor consultado de tratamiento por EPM de 1m<sup>3</sup> es de 1,13 USD. Observando esta información, y el valor de VPN igual a menos 2885764,78 USD (tabla 4.9) se concluye que el proceso no proporciona ganancias económicas directas por su razón de funcionamiento, tal como es el comportamiento financiero de las plantas de tratamiento que se implementan en la mayoría de las empresas; igualmente, es importante tener en cuenta que para una empresa con problemas de vertimientos, este tipo de inversión suministra ingresos indirectos debido a que garantiza la labor de la empresa por el cumplimiento de la legislación ambiental del país, además del ahorro en pago de servicio de alcantarillado a empresas públicas como también la recirculación del líquido por otras áreas del proceso.

### 4.3. CONCLUSIONES

Basados en el análisis económico realizado en este proyecto se concluye que implementar cualquier tipo de planta de tratamiento no es viable económicamente para ninguna industria. Es significativo igualmente no descartar este tipo de proyectos, debido a los cambios que se están realizando en cuanto a los temas ambientales y la fortificación de las leyes ambientales, donde se buscará castigar severamente a los infractores, sea con multas millonarias o con el cierre de las empresas.

Si la empresa no cuenta con el recurso económico para construir la planta, se recomienda por el momento pagar la tasa retributiva, tener presente la propuesta e indagar opciones de financiamiento, lo cual se puede obtener buscando alternativas sobre disminución de impuestos por aplicar nuevas tecnologías en cuanto a la conservación del medio ambiente, adicional buscar apoyo de políticas nacionales basados en el cumplimiento de reglas ambientales de los tratados de libre comercio vigentes y/o buscar ayuda internacional, a través de inversión extranjera, compra de bonos para protección del recurso hídrico, sustento económico para proyectos con conciencia ambiental, entre otros.

### 4.4. BIBLIOGRAFÍA

- Anglada, A., Urtiaga, A.M., Ortiz, I. (2010). Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 181, 729–735.
- Alibaba. 2013. Alibaba. Recuperado 28 de agosto de 2013 de <http://spanish.alibaba.com/product-gs/manufacturer-ferroc-chloride-hexahydrate-price-1068226117.html>, <http://spanish.alibaba.com/product-gs/sodium-chloride-726473167.html>, <http://spanish.alibaba.com/product-gs/astm-b348-grade-5-titanium-price-per-bar-for-sale-843417840.html>
- Área metropolitana .2013. Tasa retributiva por vertimientos puntuales. Recuperado 03 de septiembre de 2013 de [http://www.areadigital.gov.co/recursos\\_hidrico/Pages/tasas\\_retributivas.aspx](http://www.areadigital.gov.co/recursos_hidrico/Pages/tasas_retributivas.aspx)
- Consultas laborales. 2013. Salarios y Prestaciones sociales. Recuperado 03 de septiembre de 2013 de [http://www.consultas-laborales.com.co/index.php?option=com\\_content&view=article&id=339:salarios-y-prestaciones-soc](http://www.consultas-laborales.com.co/index.php?option=com_content&view=article&id=339:salarios-y-prestaciones-soc).
- EPM. 2013. Tarifas y Costo de Energía Eléctrica - Mercado Regulado. Recuperado 2 de septiembre de 2013 de <https://www.epm.com.co/site/Portals/2/documentos/tarifas/2013/Publicacion%20agosto%2014%20de%202013.pdf>
- Green, D., Perry, R. Perry's Chemical Engineers Handbook. Séptima edición. 1997. Editorial McGraw-Hill, New York. ISBN: 0070498415
- Goodridge, F., Scott, K. Electrochemical Process Engineering: A guide to the design of electrolytic plant. 1995 Editorial Plenum press, New York. ISBN: 0-306-44794-0.

- ISA (Instrumental Society of America) S5.5-1985. Graphic Symbols for Process Displays.
- ISO (International Standard Organization) 10628:97. Flow Diagrams for Process Plants-General Rules.
- MinTrabajo República de Colombia, Basado en el Decreto 2738 de 2012. Recuperado 2 de septiembre de 2013 de <http://www.mintrabajo.gov.co/empleo/abece-del-salario-minimo.html>.
- Panizza, M., Cerisola, G., (2005). Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*, 51, 191–199.
- Turton, R., Bailie, R., Wallace, W. (2009). *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*. Prentice Hall. New York, USA. ISBN 0130647926.
- Zhu, X., Ni J., Wei J., Chen P., (2011). Scale-up of B-doped diamond anode system for electrochemical oxidation of phenol simulated wastewater in batch mode. *Electrochimica Acta*, 56, 9439-9447.
- Urtiaga A., Rueda A., Anglada A., Ortiz I., (2009). Integrated treatment of landfill leachates including electrooxidation at pilot plant scale. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 1530-1534.
- Lin C.J., Lo S.L., Kuo C.Y., Wu C.h., (2005). Pilot-Scale Electrocoagulation with Bipolar Aluminum Electrodes for On-Site Domestic Greywater Reuse. *Journal of Environmental Engineering*, 491-495.

## 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 5.1. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1.1. Conclusiones

En esta investigación se realizó el proceso de electro-oxidación empleando un electrodo de BDD y un electrodo de titanio, sumergidos  $2\text{ cm}^2$ , separados entre sí 4 mm, para la degradación del colorante azoico tartrazina presente en el agua con concentraciones iniciales de 20 ppm, 40 ppm y 60 ppm.

La parte experimental inicial se realizó mediante un diseño estadísticos de experimentos factorial fraccionado en donde se determinó que los parámetros con mayor influencia en el proceso de electro-oxidación fueron: la concentración del colorante, pH de la solución y densidad de corriente, siendo los parámetros menos significativos la agitación del proceso y la conductividad. A partir de esta información y los resultados obtenidos, se efectuó un diseño de superficie de respuesta tipo Box-Behnken para optimizar las variables que influyen en el proceso; se fijaron los parámetros de conductividad de  $1060\text{ }\mu\text{S/cm}$  (adición de 0.01 M de NaCl) y agitación 340 rpm, se estableció como tiempo de reacción 15 minutos y volumen de muestra de agua 42 ml. De los resultados experimentales y del análisis estadístico se obtuvo que las condiciones óptimas de operación fueron: Ci: 30 ppm de tartrazina, i:  $5\text{ mA/cm}^2$  y pH 6. Teniendo en cuenta estas condiciones de operación, se hizo el estudio cinético para los procesos EO, EF y EFF, con el fin de evaluar la efectividad de cada uno de los procesos en función del tiempo (0, 5, 10, 15, 20 y 30 min). Los resultados obtenidos para la degradación y mineralización de la tartrazina con las condiciones óptimas de operación a los 30 min de tratamiento fueron: para el proceso EO %DC 95.87, %DDQO 70 y %DCOT 60; para el proceso EF %DC 88.69, %DDQO 80 y %DCOT 75 y para el proceso EFF %DC 95.48, %DDQO 92.50 y %DCOT 90. Estos valores muestran que la eficiencia del proceso de electro-oxidación aumenta con la incorporación de la sal de hierro al proceso en conjunto con la radiación UV, lo cual es confirmado por el cálculo del efecto sinérgico realizado, en donde se observó que el proceso de EFF tiene un 50% y un 20% más de mineralización de materia orgánica que los procesos de EO y EF, respectivamente. Estos resultados son atribuidos al aumento del poder oxidativo de la reacción, además de la foto-descomposición de los contaminantes.

Teniendo presente lo mencionado anteriormente se diseñó conceptualmente el proceso EFF, definiendo el esquema de trabajo de la planta de tratamiento, los equipos necesarios, además los costos del proceso. Según lo calculado la planta trataría  $96\text{ m}^3/\text{día}$  de agua contaminada, mediante proceso tipo batch durante 1 hora, por un tiempo total de operación de 8 h (horario nocturno); se usará un reactor con volumen de  $15\text{ m}^3$ , 8 lámparas de 365 nm, 6 electrodos de BDD y 6 electrodos de titanio, los cuales requieren una potencia eléctrica de 10,14 kwh. Para la operación del sistema se requiere del trabajo de cuatro operarios. Basados en las condiciones de operación mencionadas en este proyecto, el análisis de costos del proceso presentó como era de esperarse que el usar esta planta de tratamiento al igual que las existentes en la industria, no genera ganancias económicas



directas a la empresa, debido a que el costo por tratamiento de 1 m<sup>3</sup> de agua por el proceso de EFF es de 2,49 USD y el valor consultado de tratamiento por EPM de 1m<sup>3</sup> es de 1,13 USD. Los beneficios se observan en cuanto al cumplimiento de la legislación ambiental del país, ahorro en el pago de multas millonarias, cierre de la actividad productiva de la empresa, como también oportunidades de participación en mercado extranjero. Es de anotar que ningún sistema de tratamiento implementado genera beneficios económicos para las empresas.

### **5.1.2. Recomendaciones**

Los procesos de electro-oxidación, electro-Fenton y electro-foto-Fenton son eficientes en cuanto a la degradación del colorante azoico tartrazina y la degradación de la materia orgánica e inorgánica presente en el agua tratada; sin embargo, este tipo de tratamientos no son usados por la falta de financiación de las empresas en relación a los proyectos ambientales. Igualmente es importante que no se descarte este tipo de procesos debido a que existen otras alternativas además del capital propio, en cuestión de acceder a recursos económicos. Teniendo en cuenta esto, se recomendaría realizar un nuevo análisis económico asumiendo un programa específico del gobierno que apoye la conservación del recurso hídrico, o algún programa en apoyo a ideas ambientales, ya sean nacionales o internacionales, como también venta de bonos, entre otros. También sería conveniente que para muestras de agua con mayor concentración y cantidad de contaminantes, se trabaje con mayores tiempos de operación. Para el diseño del reactor sería conveniente estudiar la alternativa de usar energía proveniente del sol, para el ahorro en costos del servicio de energía eléctrica.